This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**A propos de ce livre**

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

**Consignes d'utilisation**

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

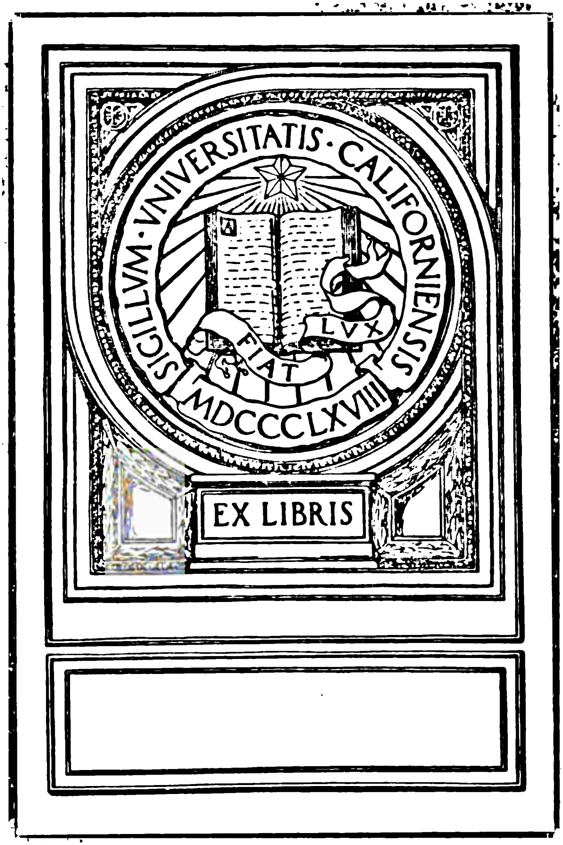
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

**À propos du service Google Recherche de Livres**

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE

SIGILLVM · UNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LUX
MDCCCLXVIII

EX LIBRIS

# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.).

# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. P. ADAM, G. DE BECHI, PH. DE CLERMONT, FAUCONNIER,
FERNBACH, CH. FRIEDEL, E. GRIMAUX, ROCQUES, G. SALET, SCHÜTZENBERGER,
TH. SCHNEIDER, VINCENT, ED. WILLM.

COLLABORATEURS :

MM. L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, A. BUISINE,
P. BUISINE, CH. CLOEZ, A. COMBES, E. EHRMANN, F. REVERDIN, O. SAINT-PIERRE.

**Secrétaire de la Rédaction : M. HANRIOT.**

ANNÉE 1890

2e SEMESTRE. — TROISIÈME SÉRIE. TOME IV.

LIB OF THE UNIVER OF CALIFO

PARIS
G. MASSON, ÉDITEUR
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1890

## SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

Chem. Library

| | |
|---|---|
| MM. P. Adam | P. A. |
| G. de Bechi | G. DE B |
| L. Bourgeois | L. B. |
| L. Bouveault | L. BV. |
| E. Brun | E. BR. |
| A. Buisine | A. B. |
| Ch. Cloez | CH. C. |
| Ch. Cloez | CH. C. |
| Ehrmann | E. |
| MM. Ad. Fauconnier | AD. F. |
| A. Fernbach | A. FB. |
| Ch. Friedel | CH. F. |
| E. Grimaux | E. GR. |
| F. Reverdin | F. R. |
| X. Rocques | X. R. |
| Th. Schneider | T. S. |
| Ed. Willm | ED. W. |

53706

## ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE BULLETIN.

| | |
|---|---|
| Comptes rendus de l'Académie des sciences | *C. R.* |
| Annales de Chimie et de Physique | *Ann. Chim. Phys.* |
| Bulletin de la Société française de minéralogie | *Bull. Soc. min.* |
| Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas | *R. tr. ch. P.-B.* |
| Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft | *D. ch. G.* |
| Annalen der Chemie und Pharmacie | *Lieb. Ann. Ch.* |
| Monatshefte für Chemie | *Mon. f. Ch.* |
| Journal für praktiche Chemie | *Jour. prakt. Ch.* |
| Zeitschrift für physiologische Chemie | *Zeit. phys. Ch.* |
| Archiv der Pharmacie | *Arch. d. Pharm.* |
| Dinglers polytechnisches Journal | *Ding. J.* |
| Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie | *Z. f. Kr.* |
| Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie | *N. J. f. Min.* |
| Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen | *Tsch. min. Mitt.* |
| Chemische Industrie | *Chem. Ind.* |
| Journal of chemical Society | *Chem. Soc.* |
| Chemical News | *Chem. N.* |
| American Journal of science | *Am. J. of. sc.* |
| Society of chemical Industry | *Soc. chem. ind.* |
| Gazzetta chimica italiana | *Gazz. chim. ital.* |

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

### SÉANCE DU 6 JUIN 1890.

*Présidence de* M. LAUTH.

M. JOULIE communique à la Société les résultats de ses expériences synthétiques sur la formation et la conservation du fumier, d'où il résulte : 1° que la fermentation du fumier lui fait perdre une partie importante de son azote, qui a varié de 11 à 50 0/0 environ dans ses expériences; 2° que parmi les moyens chimiques qui ont été indiqués pour éviter ces déperditions, le seul efficace et économiquement possible est l'addition d'une certaine proportion d'acide sulfurique ; 3° que, loin d'augmenter l'assimilabilité des phosphates naturels, la fermentation des fumiers en leur présence a pour résultat de diminuer la solubilité de l'acide phosphorique provenant des déjections animales.

M. HORSIN-DÉON, après quelques observations sur l'importance de l'industrie sucrière, présente plusieurs appareils qu'il a fait construire pour le contrôle du travail en sucrerie.

Le *contrôleur-mesureur automatique* est destiné à inscrire la quantité de jus tirée de la diffusion, l'heure des tirages, les arrêts, etc. Il permet un contrôle exact du travail de la diffusion, qui est l'âme de la bonne marche de l'usine.

Le *densimètre enregistreur* inscrit les densités du jus à sa sortie des diffuseurs, densité ramenée à celle correspondant à la température normale par l'appareil lui-même.

L'*échantillonneur automatique* permet de prélever un échantillon moyen de tout le liquide tiré à la diffusion. Grâce à ces trois données, quantité, densité, qualité du jus, le contrôle de la diffusion est complet, but que s'est proposé l'auteur.

M. Ferdinand (Jean) indique l'emploi de l'oléoréfractomètre qu'il a présenté au nom de M. le professeur E.-H. Amagat et au sien dans une précédente communication à la Société chimique, pour l'essai de la pureté du saindoux et pour le contrôle des alcools dénaturés au méthylène plombé.

Le saindoux pur dévie de 12°,5; une addition de graisse étrangère, d'huile ou de margarine de coton, même à la dose de 5 0/0, est nettement indiquée par le changement qui se manifeste dans l'amplitude de la déviation.

Pour le contrôle des alcools dénaturés, il suffit de régler le zéro de l'oléoréfractomètre avec de l'alcool éthylique à 96°,5 Gay-Lussac, et de déterminer la déviation produite par l'alcool dénaturé; un tableau indique la déviation correspondante au degré Gay-Lussac que doit marquer l'alcool examiné, s'il a été dénaturé conformément aux prescriptions de l'administration.

M. Ferdinand (Jean) donne ensuite communication d'une étude sur l'utilisation industrielle du bisulfate de soude et fait connaître un nouveau procédé de neutralisation de ce sel.

M. Meunier présente de la part de M. Vincent une note sur l'action de l'oxyde de plomb sur le toluène. Behr et van Dorp et plus tard Lorenz ont montré que le toluène, en tombant goutte à goutte sur de la litharge chauffée au rouge sombre, fournit comme produit principal du stilbène, et du diphényle, de l'anthracène, etc., comme produits accessoires.

M. Vincent a constaté que la réaction est variable avec la température à laquelle on opère : 1° un peu au-dessous de 335°, point de fusion du plomb, le toluène se transforme en benzine et ne fournit que peu de stilbène ; 2° un peu au-dessus de 335°, on obtient surtout du stilbène ; 3° au rouge sombre, on obtient les produits pyrogénés de la benzine et du toluène : diphényle, ditolyle, phénanthrène, etc.

On pourrait utiliser industriellement la réduction du toluène en benzine, cette dernière ayant une valeur commerciale beaucoup plus considérable.

M. Hanriot a entrepris depuis quelque temps des expériences analogues en vue de préparer de grandes quantités de stilbène. Le procédé qui lui a donné les meilleurs rendements consiste à faire passer du chlorure de benzyle dans un tube de verre légèrement chauffé. En même temps que du stilbène, il se produit du toluène en grande quantité et un peu de goudrons. La proportion de ces derniers s'accroît avec la température. On peut en isoler aisément de l'anthracène et du phénanthrène, ainsi que des hydrocarbures liquides actuellement à l'étude.

M. **Friedel** présente, de la part de M. **Jacquemin**, une note relative à l'action de différentes levures de vin, prises à l'état de pureté, sur le moût d'orge additionné d'acide tartrique. Chacune de ces levures communique au vin d'orge un goût et un arome qui rappelle le goût et l'arome des vins d'où cette levure a été retirée. M. Jacquemin a également donné au vin d'orge un goût de cidre en le faisant fermenter au moyen d'une levure de cidre.

M. **Béhal**, en son nom et en celui de M. **Choay**, annonce que la réclamation de priorité de M. Reuter, sur les combinaisons du chloral et de l'antipyrine, n'est pas fondée, d'abord parce qu'ils avaient présenté leurs combinaisons avant celle de M. Reuter, puis parce qu'elles ne sont pas identiques avec la combinaison décrite par ce savant.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

### N° 73. — De l'influence des différentes levures de fruits sur le bouquet des boissons fermentées, et de la production d'un cidre d'orge ; par M. Georges JACQUEMIN.

Dans le mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie des sciences, le 5 mars 1888, sur le saccharomyces ellipsoïdeus et ses applications industrielles à la fabrication d'un vin d'orge, je disais en dernière page :

« Suivant M. Pasteur, le goût, les qualités du vin dépendent certainement, pour une grande part, de la nature spéciale des levures qui se développent pendant la fermentation de la vendange. »

Il a ajouté :

« On doit penser que, si l'on soumettait un même moût de raisin à l'action de levures distinctes, on en retirerait des vins de diverses natures. »

Je fis connaître ensuite que, partant de ces idées de M. Pasteur, j'avais élevé des levures de raisins de Barsac et de Sauternes, pendant l'automne 1887, et que, m'en étant servi pour la fermentation de moûts d'orge tartarisés, j'avais obtenu des vins d'orge plus fins que les vins d'orge fabriqués avec la levure de raisins de Meurthe-et-Moselle ; je terminais en annonçant que ces premiers résultats m'engageaient à persévérer dans cette voie et à varier l'expérimentation dès l'automne suivant.

Si je rappelle ces faits, qui ont reçu toute publicité par l'impression de mon mémoire dans plusieurs revues scientifiques, c'est afin de démontrer par une date précise que j'ai été le premier à introduire dans la pratique industrielle les idées théoriques de notre illustre chimiste au sujet de l'influence des différentes levures sur le bouquet des boissons fermentées.

Poursuivant donc, en 1888, mes recherches annoncées sur les levures de vin, j'ai fait connaître, dans une brochure imprimée à Nancy en février 1889, que les vins d'orge produits sous l'influence des levures propres aux raisins de Beaune, de Chablis, de Riquewyhr (Alsace) possédaient le bouquet caractéristique de ces crus.

Vers la fin de l'année 1888, j'ai livré gracieusement de mes levures de Chablis et de Riquewyhr à un fabricant de vins de raisins secs, M. Quénot, de Jarville, près Nancy, qui a obtenu dès lors industriellement des vins de raisins secs que l'on pouvait confondre, à la dégustation, avec des vins blancs d'Alsace et de Chablis.

Avant d'exposer la suite de mes travaux, il convient de rendre justice à deux expérimentateurs qui suivaient la même voie, à M. Louis Marx d'abord, élève du docteur Hansen, qui a publié en novembre 1888, dans le *Moniteur scientifique Quesneville*, un mémoire important sur *les levures de vin*, qui est terminé par des moyens très pratiques d'améliorer les vins en faisant fermenter les moûts par des levures spéciales qui communiquent des bouquets particuliers.

Plus tard, en juin 1889, M. Rommier, dans une note présentée à l'Académie des sciences, a indiqué aussi la possibilité de procurer le bouquet d'un vin de qualité à un vin commun, en faisant fermenter le moût avec une levure ellipsoïdale provenant d'un meilleur cru.

Cet historique de la question permettra d'établir la priorité entre ces différents expérimentateurs et moi.

Pendant l'automne 1889, j'ai élevé des levures de raisins d'Ay, en Champagne, de Beaune, de Chablis, de Barsac, et fait servir ces levures à la fabrication du vin d'orge. Les expériences, pour chacune d'elles, ont été exécutées sur 60 hectolitres de moût, dans l'une des brasseries qui fabriquent le *gerstenwein*, en Allemagne. J'ai donc pu constater une fois de plus l'exactitude de la proposition de M. Pasteur, qu'un même moût soumis à l'action de levures distinctes fournit des vins de diverses natures, et je puis conclure comme précédemment qu'une levure spéciale participe largement à la production du bouquet de vins.

A l'occasion de ces recherches, j'ai fait une remarque qui m'avait échappée en 1887 et 1888.

Pour conserver une levure que l'on vient de purifier et lui maintenir ses propriétés, ses qualités, dût-on ne s'en servir pour animer un moût qu'un an plus tard, on l'endort, on paralyse son activité, on l'épuise en un mot, en la faisant vivre dans de l'eau pure sucrée à 10 0/0, qu'on renouvelle jusqu'à ce qu'elle soit devenue incapable d'agir sur ce milieu et de manifester le plus petit symptôme de fermentation. C'est le procédé Pasteur. Cette levure endormie, conservée sous l'eau sucrée, se réveillera dès qu'on l'aura placée dans un moût contenant tous les aliments nécessaires à sa vie, moût de raisin, moût d'orge.

Or, pendant la période qui précède le sommeil, tant que la levure agit encore quelque peu sur l'eau sucrée, bien que son existence soit gênée, *elle développe le bouquet caractéristique*. Cette eau sucrée, lorsqu'on la décante, contient très peu d'alcool de fermentation, mais n'en constitue pas moins un liquide d'une saveur délicieuse, dont le bouquet est exalté, une véritable sève de champagne, de bourgogne, de bordeaux, etc.

Il va sans dire que la production du bouquet, corrélative de la vie du ferment, cesse absolument dès que la vie de la levure est entièrement suspendue.

Cette remarque, que j'ai faite, permet d'entrevoir deux applications :

1° La fabrication de liqueurs spéciales par addition d'alcool de distillation à ces eaux sucrées parfumées par un bouquet de grand vin ;

2° L'utilisation de ces bouquets sucrés par les viticulteurs, au moment de la vendange, pour améliorer leurs vins, et cela concurremment avec l'emploi de ces levures spéciales conservées.

Je produirai de nouveau, dès l'automne prochain, des bouquets de vins divers, et je tenterai de les isoler en mettant à profit leur solubilité dans l'éther ou dans le sulfure de carbone.

Il me reste à signaler un fait qui achèvera de démontrer l'exactitude de la proposition de l'illustre Pasteur.

J'ai fait venir, au mois de janvier 1890, des lies d'un foudre de cidre de Picardie ; j'en ai isolé la levure de pommes, qui avait l'aspect pyriforme, et je l'ai élevée dans du moût d'orge tartarisé, où elle a pris la forme plus ou moins ellipsoïdale de la généralité des saccharomyces.

Cette levure de pommes, purifiée, a été finalement employée à la fermentation de 50 litres de moût d'orge additionné de 3 0/00 d'acide citrique, au lieu d'acide malique, afin de garantir le moût des ferments concurrents de mauvaise nature.

Les résultats de cette expérience ont été favorables. Le produit fermenté possède la saveur propre au cidre. J'ai donc obtenu un cidre d'orge, et l'on obtiendra le poiré d'orge en cultivant la levure de poires.

Ce cidre d'orge est plus riche en extrait que le cidre, car le poids de l'extrait, comme pour le vin d'orge, oscille entre 50 et 60, et même 70 grammes par litre. Son degré alcoolique varie entre 5°,5 et 6°,5, et l'on conviendra qu'il est inutile que le cidre d'orge soit plus riche en alcool que le cidre.

Cette boisson nouvelle, plus nourrissante que le cidre et aussi hygiénique, puisqu'elle est produite par le même ferment, aura sa raison d'être fabriquée pendant les années de mauvaises récoltes de pommes, et cette fabrication me paraît destinée à rendre des services très sérieux aux populations habituées à l'usage du cidre, usage qui d'ailleurs tend à se répandre.

Je crois devoir ajouter à l'actif moral du cidre d'orge que cette boisson ne pourra être vendue sous un autre nom, c'est-à-dire usurper le nom de cidre sans désignation d'origine, car il sera toujours très facile de la distinguer du cidre, puisque, grâce à sa richesse en matières albuminoïdes, qu'elle tient de l'orge, il suffira d'y ajouter un peu de dissolution de tannin, qui produira un précipité abondant de tannate de la matière albuminoïde, réaction caractéristique que ne donne pas le cidre.

Je me propose de continuer ce genre d'expériences avec les levures de différents autres fruits, et je m'empresserai de faire connaître les résultats de mes travaux, s'ils paraissent offrir quelque intérêt.

### N° 74. — Action de l'oxyde de plomb sur le toluène. Production de benzine; par M. C. VINCENT.

En faisant tomber goutte à goutte du toluène sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge sombre, Behr et Van Dorp ont montré, et Laureaz a confirmé, qu'on obtenait du stilbène.

Le produit brut distillé, pour séparer le toluène inattaqué, le stilbène est cristallisé dans l'alcool, tandis que le diphényle, le phénanthrène, l'anthracène et un hydrocarbure huileux restent en dissolution dans l'alcool.

J'ai repris cette étude de l'action de l'oxyde de plomb sur le toluène dans des conditions déterminées, et j'ai opéré avec du toluène pur exempt de benzine (1).

---

(1) *Comptes rendus*, t. **110**, p. 907 (avril 1890).

Je me suis servi d'un appareil composé d'un long tube en fer rempli de litharge en paillettes, disposé dans un fourneau long chauffé au gaz, et muni d'un régulateur de pression.

A l'une des extrémités du tube, on dispose une boule à robinet renfermant le toluène qu'on fait tomber goutte à goutte dans un tube à entonnoir fixé au tube métallique.

A l'autre extrémité est une allonge en verre, reliée à un récipient, à la suite duquel se trouve un flacon laveur renfermant de l'eau de baryte.

En faisant tomber le toluène goutte à goutte, la litharge étant chauffée à une température un peu inférieure à celle de la fusion du plomb (335°), il se dégage de l'acide carbonique, qui est absorbé par l'eau de baryte, tandis que de l'eau et une couche huileuse se rassemblent dans le récipient.

La litharge se réduit ainsi progressivement en conservant sa forme extérieure, le liquide huileux recueilli étant soumis à des distillations méthodiques à l'aide d'un appareil de Lebel et Henninger, on sépare du toluène inattaqué une proportion de benzine représentant environ 10 0/0 du toluène traité, tandis qu'on n'obtient que très peu de stilbène mélangé aux produits huileux élevés.

Dans ces conditions, le méthyle de la chaîne du toluène est purement et simplement attaqué par l'oxygène de l'oxyde de plomb avec formation d'eau et d'acide carbonique et on revient ainsi à la benzine.

L'équation ci-dessous représente la réaction principale dans ce cas.

$$C^6H^5.CH^3 + 3PbO = 3Pb + C^6H^6 + CO^2 + H^2O$$

On pourrait utiliser industriellement cette réaction, pour transformer une partie du toluène dont on trouve difficilement l'emploi, en benzine dont la valeur est beaucoup plus grande, et qui est très recherchée.

Si on opère à une température assez élevée pour qu'il y ait un commencement de fusion du plomb dans le tube, les résultats sont tout différents.

La proportion de benzine produite est beaucoup moindre, et le stilbène mélangé à des produits huileux constitue la partie principale des carbures obtenus.

La réaction principale plus complexe est alors représentée par :

$$2C^6H^5.CH^3 + 2PbO = (C^6H^5.CH)^2 + 2H^2O + 2Pb.$$

Enfin, au rouge naissant, on obtient, mélangés aux produits précédents et au toluène inattaqué, les produits pyrogénés de la benzine et du toluène, en quantité notable, c'est-à-dire le diphényle, le phénanthrène, l'anthracène, le ditolyle, etc., signalés par les auteurs précités, en même temps que le stilbène.

En résumé, j'ai établi :

1° Que l'oxyde de plomb attaque le toluène pur à une température inférieure à 335°, en donnant surtout de l'eau, de l'acide carbonique et de la benzine;

2° Que si l'on opère à une température plus élevée, on obtient moins de benzine, plus de stilbène et des carbures supérieurs ;

3° Qu'au rouge sombre, on obtient avec les produits précédents les carbures qui prennent naissance par simple décomposition pyrogénée de la benzine, du toluène et du mélange de ces deux carbures;

4° Qu'enfin le diphényle qui prend naissance en petite quantité dans cette opération ne provient pas de la benzine contenue primitivement dans le toluène, mais bien de la benzine formée par l'action de l'oxyde de plomb sur le toluène lui-même.

## N° 75. — Sur un nouveau phénol chloré, le tétrachlorophénol ;
### par M. Louis HUGOUNENQ.

Ce corps, le seul terme qui manquait encore à la série des dérivés chlorés du phénol, a été obtenu en saponifiant l'anisol tétrachloré que j'ai fait connaître, par l'acide iodhydrique de 1,7 de densité. On chauffe pendant vingt heures en vase clos à 145-148° le tétrachloro-anisol avec quatre fois son poids d'acide. Le produit de la réaction, dissous dans la soude, en est précipité par l'acide chlorhydrique ; après lavage et dessiccation, on purifie le produit en le faisant cristalliser dans la ligroïne.

A l'analyse, on a obtenu les nombres suivants :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^6HCl^4.OH$. |
|---|---|---|
| H | 1.14 | 0.86 |
| C | 31.19 | 31.03 |
| Cl | 61.32 | 61.20 |

Le tétrachlorophénol est cristallisé en aiguilles blanches, fusibles à 152° à l'état pur ; une trace d'impureté abaisse très notablement le point de fusion. Ce corps, insoluble dans l'eau, très soluble dans tous les dissolvants organiques, est sublimable ; il bout vers 278° en s'altérant ; son odeur est spéciale, sa saveur caustique ; il provoque l'éternuement.

Sa solution alcoolique agit comme un acide vis-à-vis des réactifs indicateurs ; elle décompose les carbonates, surtout à chaud.

Le *tétrachlorophénate d'ammonium* est en aiguilles blanches qui s'altèrent en se colorant en rose et perdant de l'ammoniaque; elles sont de formule $C^6HCl^4.O.AzH^4$.

Le *sel d'argent* $C^6HCl^4.OAg$ constitue une masse jaune amorphe inaltérable à la lumière, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique.

Le *sel de plomb* $(C^6HCl^4O)^2Pb$ est une poudre blanche, amorphe, et anhydre.

Le *tétrachlorophénate de cuivre*, séché à 110°, est de formule $(C^6HCl^4O)^2Cu$ ; c'est un sel insoluble rouge-brun.

Par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium fondu, on obtient l'éther acétique du tétrachlorophénol $C^6HCl^4.OC^2H^3O$ en prismes blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, décomposables par la potasse.

Le tétrachlorophénol, attaqué par le mélange azoto-sulfurique, ne fournit pas de dérivé nitré ; il se détruit en donnant des quinones chloronitrées.

Le tétrachlorophénol ne parait pas très toxique.

## N° 76. — Recherches sur la dispersion dans les composés organiques (alcools de la série grasse) ; par MM. Ph. BARBIER et L. ROUX.

Poursuivant nos recherches sur la dispersion dans les composés organiques, nous avons appliqué aux alcools de la série grasse la méthode décrite dans un précédent mémoire (1), et nous présentons à la Société chimique les résultats que nous a fournis cette étude.

I. ALCOOLS PRIMAIRES NORMAUX. — Ces alcools, soigneusement purifiés, ont été soumis à l'observation spectrométrique; nous réunissons dans le tableau suivant les résultats obtenus :

| ALCOOLS. | $t°$. | $n_b$. | $n_r$. | $n_b - n_r$. | A. | B. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Alcool méthylique.... | 10°0 | 1,3399 | 1,3320 | 0,0079 | 1,3244 | 0,318 |
| — éthylique ..... | 14,0 | 1,3697 | 1,3608 | 0,0089 | 1,3522 | 0,358 |
| — propylique .... | 15,0 | 1,3918 | 1,3824 | 0,0094 | 1,3733 | 0,381 |
| — butylique (1).. | 14,1 | 1,4087 | 1,3988 | 0,0099 | 1,3892 | 0,398 |
| — amylique (2)... | » | » | » | » | » | 0,4115 |
| — hexylique (2).. | » | » | » | » | » | 0,422 |
| — heptylique. ... | 16,4 | 1,4315 | 1,4208 | 0,0107 | 1,4105 | 0,430 |
| — octylique ..... | 16,3 | 1,4393 | 1,4284 | 0,0109 | 1,4179 | 0,437 |

(1) L'alcool butylique normal primaire, dont nous nous sommes servis dans ces expériences, nous a été fourni par M. Claudon ; nous le prions de recevoir nos remerciements.

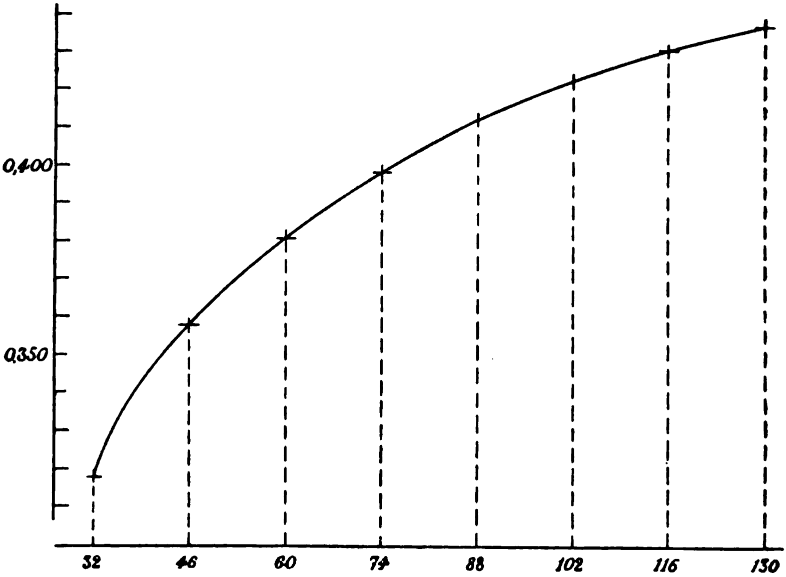
(2) N'ayant pu nous procurer d'échantillons d'alcools amylique et hexylique primaires normaux, les valeurs de B qui figurent dans le tableau ont été déterminées par interpolation graphique.

---

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 3, p. 255.

On voit : 1° que les pouvoirs dispersifs varient d'une façon régulière avec les poids moléculaires ; 2° qu'ils augmentent lorsque les poids moléculaires s'accroissent.

Les résultats qui précèdent peuvent être représentés graphiquement. Si l'on prend pour abscisses les poids moléculaires et pour ordonnés les valeurs des pouvoirs dispersifs, on obtient une courbe dont nous donnons ici une réduction :



Analytiquement, le phénomène est assez bien exprimé par une équation hyperbolique de la forme :

$$BM = \alpha + \beta M + \gamma M^2$$

dans laquelle B représente la valeur du pouvoir dispersif correspondant au poids moléculaire M. Si l'on pose en effet :

$$\alpha = -3,931$$
$$\beta = +0,43192$$
$$\gamma = +0,00027126,$$

on peut calculer, à l'aide de l'équation précédente, les valeurs de B. Le tableau suivant permet de comparer les valeurs ainsi calculées à celles qui résultent de l'observation directe :

| ALCOOLS. | VALEURS DE B | |
|---|---|---|
| | observées. | calculées. |
| Méthylique | 0,318 | 0,318 |
| Éthylique | 0,358 | 0,359 |
| Propylique | 0,381 | 0,3825 |
| Butylique | 0,398 | 0,399 |
| Amylique | 0,4115 | 0,411 |
| Hexylique | 0,422 | 0,421 |
| Heptylique | 0,430 | 0,4295 |
| Octylique | 0,437 | 0,437 |

*Pouvoirs dispersifs spécifiques moléculaires.* — A l'aide des valeurs précédentes de B, nous avons calculé celles des pouvoirs dispersifs spécifiques moléculaires, que nous exprimerons par le produit $\frac{B}{d}$ M.

| ALCOOLS. | $d$. | $\frac{B}{d} \cdot M$. | DIFFÉRENCES. |
|---|---|---|---|
| Méthylique | 0,802 | 12,659 | 7,9 |
| Éthylique | 0,805 | 20,457 | 7,9 |
| Propylique | 0,810 | 28,422 | 7,9 |
| Butylique | 0,811 | 36,316 | 8,0 |
| Amylique | 0,817 | 44,324 | 8,1 |
| Hexylique | 0,821 | 52,428 | 8,25 |
| Heptylique | 0,822 | 60,681 | 7,9 |
| Octylique | 0,828 | 68,611 | |

On voit que les différences des valeurs successives du pouvoir dispersif spécifique moléculaire augmentent assez lentement pour qu'on puisse les considérer comme sensiblement constantes, et admettre que l'addition de chaque groupe $CH^2$ entraîne un accroissement du pouvoir dispersif spécifique moléculaire d'environ 8,0.

Il résulte de ce qui précède que le pouvoir dispersif, la densité et le poids moléculaire peuvent être reliés par une équation de la forme :

$$\left(\frac{B}{d} - b\right) M = a.$$

Les paramètres $a$ et $b$ de l'hyperbole équilatère, que représente cette équation, ayant respectivement pour valeurs :

$$a = -5,7617$$
$$b = +0,5707.$$

*Volumes moléculaires.* — Pour les alcools primaires normaux, de même que pour les hydrocarbures aromatiques, il existe une relation entre le pouvoir dispersif et le volume moléculaire pris à la température de l'observation. Cette relation, un peu plus compliquée que dans le cas des hydrocarbures aromatiques, peut être mise sous la forme :

$$(B - \beta)\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3} = K.$$

Si l'on pose, en effet : $\beta = 0,635$, on trouve pour K une valeur constante :

| ALCOOLS. | $\frac{M}{d}$. | K. |
|---|---|---|
| Méthylique | 39,90 | — 1,08 |
| Éthylique | 57,14 | — 1,07 |
| Propylique | 74,07 | — 1,07 |
| Butylique | 91,24 | — 1,07 |
| Amylique | 107,71 | — 1,06 |
| Hexylique | 124,24 | — 1,06 |
| Heptylique | 141,12 | — 1,07 |
| Octylique | 157,00 | — 1,07 |

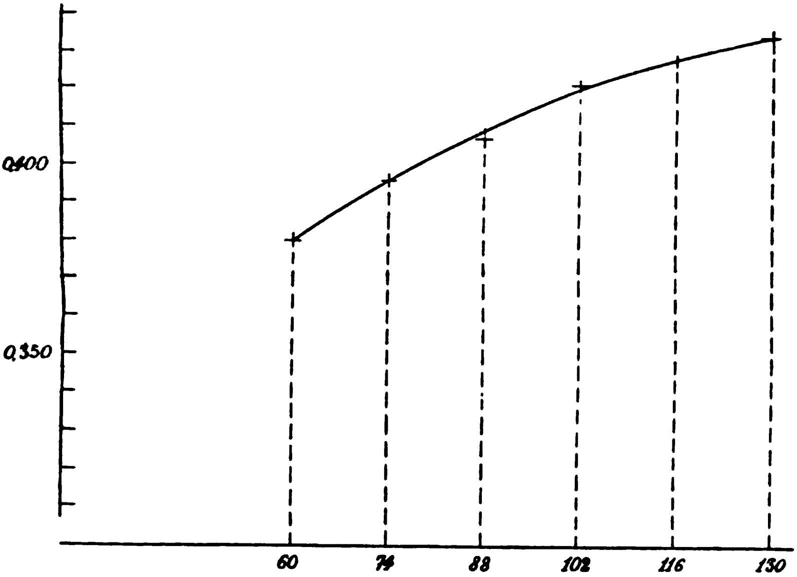
II. ALCOOLS SECONDAIRES. — Les mêmes observations effectuées sur les alcools secondaires à chaîne longue, nous ont fourni les résultats qui suivent :

| ALCOOLS. | $t°$. | $n_b$. | $n_r$. | $n_b - n_r$. | A. | B. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Isopropylique | 15°4 | 1,3846 | 1,3752 | 0,0094 | 1,3661 | 0,380 |
| Butylique secondaire | 15,4 | 1,4046 | 1,3948 | 0,0098 | 1,3852 | 0,396 |
| Diéthylcarbinol | 14,3 | 1,4175 | 1,4074 | 0,0101 | 1,3076 | 0,407 |
| β-hexylique | 15,4 | 1,4259 | 1,4154 | 0,0105 | 1,4053 | 0,4215 |
| Heptylique (1) | » | » | » | » | » | 0,428 |
| Octylique secondaire | 16,6 | 1,4370 | 1,4262 | 0,0108 | 1,4158 | 0,4355 |

(1) La valeur que nous donnons pour l'alcool heptylique secondaire a été déterminée par interpolation graphique.

Ces nombres montrent que dans cette série, comme dans celle des alcools primaires, les pouvoirs dispersifs varient régulièrement et augmentent en même temps que les poids moléculaires.

La courbe construite, en prenant pour ordonnées les valeurs des pouvoirs dispersifs et pour abscisses les poids moléculaires, est, ainsi qu'on peut le voir, très semblable à celle des alcools primaires (1).



Si l'on représente analytiquement le phénomène, comme dans le cas précédent, par une équation hyperbolique de la forme :

$$BM = \alpha + \beta M + \gamma M^2,$$

les valeurs des coefficients $\alpha$, $\beta$ et $\gamma$ diffèrent peu de celles qui correspondent aux alcools primaires normaux. On trouve, en effet :

$$\alpha = -3,8165$$
$$\beta = +0,42558$$
$$\gamma = +0,00030357.$$

Le tableau suivant permet de comparer les valeurs calculées au moyen de l'équation précédente à celles qui résultent de l'observation directe :

---

(1) Les points qui correspondent au diéthylcarbinol et à l'alcool $\beta$-hexylique sont très légèrement en dehors de la courbe que nous avons tracée. Ces écarts sont d'ailleurs extrêmement faibles et nous les attribuons, non pas à des erreurs d'observation, mais plutôt à des traces d'impuretées contenues dans ces corps, et dont il est difficile de les débarrasser entièrement.

| ALCOOLS. | VALEURS DE B | |
|---|---|---|
| | observées. | calculées. |
| Isopropylique | 0,380 | 0,380 |
| Butylique secondaire | 0,396 | 0,396 |
| Diéthylcarbinol | 0,407 | 0,409 |
| β hexylique | 0,4215 | 0,419 |
| Heptylique | 0,428 | 0,428 |
| Octylique secondaire | 0,4355 | 0,4355 |

*Pouvoirs dispersifs spécifiques moléculaires.* — Si on calcule les valeurs des pouvoirs dispersifs spécifiques moléculaires des alcools secondaires, on voit que ces valeurs diffèrent peu de celles des alcools primaires :

| ALCOOLS. | VALEURS DE $\frac{B}{d}$ M. | |
|---|---|---|
| | Alcools primaires. | Alcools secondaires. |
| Propylique | 28,422 | 28,607 |
| Butylique | 36,316 | 36,223 |
| Amylique | 44,324 | 44,108 |
| Hexylique | 52,428 | 52,182 |
| Heptylique | 60,681 | 60,399 |
| Octylique | 68,611 | 68,807 |

On peut donc admettre que le pouvoir dispersif, la densité et le poids moléculaire des alcools secondaires sont aussi reliés par une équation de la forme :

$$\left(\frac{B}{d} - b\right) M = a,$$

dans laquelle les paramètres *a* et *b* ont sensiblement les mêmes valeurs que dans l'expression relative aux alcools primaires normaux.

*Volumes moléculaires.* — La relation qui lie les pouvoirs dispersifs aux volumes moléculaires est encore de la forme :

$$(B - \beta)\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3} = K,$$

et les coefficients $\beta$ et K sont respectivement égaux à ceux de l'expression qui correspond aux alcools primaires normaux. On trouve en effet :

$$\beta = +0{,}635$$
$$K = -1{,}08$$

III. Alcools primaires non normaux. — Nous avons examiné également les alcools butylique et amylique de fermentation et nous avons trouvé, pour ces deux composés, les pouvoirs dispersifs suivants :

| ALCOOLS. | $t°$. | $n_b$. | $n_r$. | $n_b - n_r$. | A. | B. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Isobutylique.......... | 21°8 | 1,4020 | 1,3922 | 0,0098 | 1,3827 | 0,394 |
| Isoamylique.......... | 22,1 | 1,4139 | 1,4038 | 0,0101 | 1,3940 | 0,406 |

Ces deux alcools ont, comme on le voit, des pouvoirs dispersifs très voisins de ceux des alcools secondaires et légèrement inférieurs à ceux des alcools primaires normaux.

IV. Alcools incomplets. — Nous avons soumis à l'observation deux alcools incomplets, l'alcool allylique et le diallylcarbinol.

| ALCOOLS. | $t°$. | $n_b$. | $n_r$. | $n_b - n_r$. | A. | B. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Allylique............ | 14°4 | 1,4208 | 1,4074 | 0,0134 | 1,4061 | 0,5385 |
| Diallylcarbinol........ | 16,6 | 1,4582 | 1,4429 | 0,0153 | 1,4281 | 0,614 |

On voit immédiatement que les pouvoirs dispersifs des alcools incomplets sont très supérieurs à ceux des alcools complets de même condensation en carbone; mais si on les compare à ceux-ci, on trouve que l'élimination de $H^2$ détermine des accroissements variables de pouvoir dispersif. C'est ainsi que, pour les alcools propylique et allylique qui diffèrent par $H^2$, on a :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{pour } C^3H^8O & B = 0{,}381 \\ \text{pour } C^3H^6O & B = 0{,}538 \end{array}\right\} \Delta = 0{,}157\,;$$

pour l'alcool heptylique et le diallylcarbinol qui diffèrent par $H^4$, on a :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{pour } C^7H^{16}O & B = 0{,}428 \\ \text{pour } C^7H^{12}O & B = 0{,}614 \end{array}\right\} \Delta = 0{,}186.$$

Nous rappellerons que nous avons observé le même fait en comparant les pouvoirs dispersifs de l'éthylbenzine, du styrolène et du phénylacétylène.

En résumé, dans le travail qui précède, nous montrons que :

1° Pour les alcools de la série grasse que nous avons examinés, les pouvoirs dispersifs sont des fonctions continues des poids moléculaires, et, contrairement à ce qui se passe dans les composés aromatiques, *ils croissent en même temps que les poids moléculaires.*

2° Les alcools à chaîne longue, primaires et secondaires, ont sensiblement le même pouvoir dispersif et obéissent par suite aux mêmes lois; seuls, les deux alcools primaires non normaux, que nous avons étudiés, possèdent des pouvoirs dispersifs moindres, sans toutefois que leurs valeurs s'écartent très notablement de celles des alcools à chaîne longue.

3° Dans cette série, comme dans celle des composés aromatiques, l'élimination de l'hydrogène détermine un accroissement considérable dans le pouvoir dispersif.

Dans un prochain mémoire, nous aurons l'honneur de présenter à la Société chimique les résultats de nos recherches sur la dispersion dans les acides de la série grasse.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie générale.)

## N° 77. — Sur les oxydes de manganèse obtenus par la voie humide; par M. A. GORGEU.

### DEUXIÈME PARTIE. — *Acide manganeux.*

Dans la suite de ce travail, je me suis proposé, en premier lieu, l'examen des différents modes de préparation du bioxyde de manganèse et des conditions dans lesquelles ils m'ont paru donner les produits les plus riches en oxygène. J'exposerai ensuite quelques propriétés de l'acide manganeux qui n'ont pas encore été signalées ou qui n'ont été l'objet que d'une étude sommaire.

MODES DE PRÉPARATION DE L'ACIDE MANGANEUX. — 1° *Par l'action du chlore ou du brome sur le carbonate de manganèse précipité.* — Dans une note antérieure (*Bull. Soc. chim.* (3), t. **1**, p. 605), j'ai indiqué la série de manganites qui prennent naissance lorsqu'on fait agir le chlore ou le brome sur le carbonate de manganèse. J'ajouterai seulement ici que, pour obtenir par ce procédé de l'acide manganeux pur ou du moins des suroxydes qui en approchent beaucoup, il convient de saturer de chlore ou de brome, à plusieurs reprises, l'eau qui est en contact avec le carbonate, et d'exposer le mélange au grand jour, ou mieux au soleil, jusqu'à ce que la richesse en oxygène du dépôt ne change plus. En opérant ainsi, on a obtenu des suroxydes noirs, hydratés, amorphes, qui, ramenés à l'état anhydre, renfermaient des quantités d'oxygène, en sus du protoxyde, comprises entre 17 et 18 centièmes et indiquant dans ces composés la présence de 93 à 98 centièmes d'acide manganeux.

2° *Par l'action de l'acide azotique sur les suroxydes de manganèse anhydres ou hydratés* (procédé Berthier), *sur les manganites et sur les permanganates.* — La seule condition pour obtenir de bons résultats par le procédé Berthier est de renouveler les traitements à l'acide azotique étendu ou concentré, jusqu'à ce que cet acide ne dissolve plus que de très faibles quantités de protoxyde.

Les résidus de ces traitements successifs sont ordinairement plus riches en oxygène que les précédents et renferment de 95 à 99 0/0 d'acide manganeux. De même que les suroxydes obtenus avec le chlore, ils sont amorphes et hydratés.

Les manganites de potasse, de chaux, etc., et le permanganate produisent des suroxydes qui retiennent 0,5 à 3,0 centièmes de base étrangère, mais dont les propriétés oxydantes et acides sont mieux accentuées, à cause de leur grand état de division.

3° *Par l'action des permanganates alcalins et des hypochlorites sur les sels manganeux.* — Ce mode de préparation, qui consiste à verser une solution étendue de sel de manganèse dans un excès de solution peu concentrée de permanganate ou d'hypochlorite, fournit toujours des produits amorphes, très divisés, fortement hydratés et particulièrement propres à l'examen des propriétés de l'acide manganeux. Les suroxydes obtenus retiennent toujours une certaine quantité de potasse, de soude ou de chaux. La proportion de ces bases est faible, 1 à 3 centièmes, lorsque les eaux-mères sont acides; elle s'élève de 7 à 12 centièmes dans les liqueurs neutralisées. La teneur en acide manganeux des suroxydes, bases et eau déduites, varie entre 96 et 98 centièmes.

L'emploi de solutions étendues d'azotate manganeux et de permanganate potassique, acidulées de 10 centièmes d'acide azotique, conduit aux meilleurs résultats au point de vue de la richesse en acide manganeux pur (97,5 centièmes) et de la pauvreté en alcali (0,5 0/0).

Les procédés qui viennent d'être passés en revue me paraissent les seuls susceptibles de fournir aisément l'acide manganeux hydraté. Il en est indiqué plusieurs autres, moins pratiques, que je décrirai brièvement.

4° *Par la décomposition spontanée de l'acide permanganique.*

— Deux solutions d'acide permanganique pur, obtenues en saturant exactement du permanganate d'argent par l'acide chlorhydrique, abandonnées à elles-mêmes, se sont décolorées après un temps assez long; les dépôts, recueillis l'un après cinq mois, l'autre après plusieurs années, étaient bruns et composés de grains, sans forme bien accusée, réunis en chapelets. Séchés à l'air, ils retenaient 26 et 20 centièmes d'eau, et, fait curieux, leurs teneurs en oxygène ont été trouvées notablement inférieures à celle qu'exige l'acide manganeux ; abstraction faite de l'eau, ils ne contenaient que 17,80 et 17,40 centièmes d'oxygène correspondant à 97 et 95 centièmes de bioxyde pur.

5° *Par la décomposition des chlorate et bromate manganeux.* — Les solutions modérément concentrées de chlorate et de bromate de manganèse, préparées en mélangeant des quantités équivalentes de sulfate manganeux et de chlorate ou de bromate barytique, exposées à la lumière, se décomposent spontanément avec dépôt de suroxyde et coloration jaune de plus en plus prononcée de la liqueur-mère ; une chaleur modérée, ne dépassant pas 70°, active la décomposition. Ces suroxydes, noirs, hydratés, présentent une apparence confusément cristalline lorsque leur production a été très lente ; supposés anhydres, ils renfermeraient 95 à 97 centièmes d'acide manganeux (17,4, 17,8 0/0 d'oxygène).

6° *Par l'électrolyse de l'azotate manganeux.* — L'azotate de manganèse est plus aisément décomposé par la pile que le sulfate et surtout que le chlorure. Trois solutions d'azotate, la première étendue et froide, la seconde étendue et maintenue à 100°, la dernière saturée et portée à 120°, ont été soumises à l'action du courant produit par 4 éléments au bichromate d'un demi-litre ; elles ont laissé déposer lentement au pôle positif des suroxydes noirs qui, séchés à l'air, contenaient 30, 7,5, 4,4 centièmes d'eau. Défalcation faite de cette eau, ils renfermaient 16,9, 17,8, 17,4 0/0 d'oxygène correspondant à 92, 97, 95 centièmes d'acide manganeux. Aucun d'eux n'a présenté d'apparence cristalline.

7° *Par l'action du chlore ou du brome sur les sels de manganèse à acides forts.* — Lorsqu'on sature de chlore ou de brome les solutions aqueuses au 1/10 des sulfate, azotate et chlorure manganeux, et que l'on expose ces solutions au grand jour ou mieux au soleil, on voit se produire lentement des suroxydes et les liqueurs devenir acides. Cette précipitation a déjà été observée sur le chlorure par M. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.*, t. [illegible], p. 464).

Plus l'exposition à la lumière est prolongée et plus la quantité de précipité augmente. Cette réaction a lieu dans les solutions neutres ou acides, concentrées ou étendues, au jour plus ou moins vif et même dans l'obscurité.

Les quantités de suroxyde produites avec les trois sels précédents dans des conditions semblables ont été sensiblement les mêmes ; après une année d'action, un tiers du manganèse avait été précipité par l'action du chlore, et un dixième seulement sous l'influence du brome, à la condition, bien entendu, de saturer les liqueurs de temps en temps de chlore ou de brome. Au sein de liqueurs suffisamment étendues, on peut, avec le temps, séparer tout le manganèse par l'action du chlore. La présence d'un excès de marbre active la précipitation du suroxyde.

La couleur des dépôts varie du noir au gris de fer ; ils sont hydratés et affectent la forme de chapelets de grains hexagonaux arrondis.

Trois des précipités obtenus après un à trois mois d'action du chlore sur des solutions de sulfate, d'azotate et de chlorure manganeux, et séchés à l'air, retenaient 9, 4,3, 6,5 centièmes d'eau. Ramenés à l'état anhydre, on a trouvé que les proportions d'oxygène déduites de leur analyse (17,3, 17,4, 17,9 centièmes) correspondaient à 94, 95, 98 centièmes d'acide manganeux.

8° *Par l'action de l'eau sur le chlorure manganique.* — Le bioxyde de manganèse pur et anhydre, le manganite alcalin hydraté $5(MnO^2)KO$, traités à 0° par de l'acide chlorhydrique concentré, donnent des solutions fortement colorées en brun, le premier après un certain temps de contact, et le deuxième immédiatement ; ces solutions décantées, jetées dans 10 à 15 volumes d'eau à 0°, produisent de suite des précipités abondants qui se séparent, après quelques heures de repos, d'une eau-mère brunâtre renfermant un peu de chlorure de manganèse.

Deux suroxydes ont été préparés dans ces conditions : l'un était brun, le dernier noir ; tous deux après lavage ne retenaient plus d'acide chlorhydrique ; après dessiccation à l'air, ils contenaient 35 et 30 centièmes d'eau. Cette eau une fois déduite, ils renfermaient la même quantité d'oxygène 16,9 0/0, ou, en d'autres termes, 92,5 centièmes d'acide manganeux comme le manganite $10(MnO^2)MnO$ ;

9° *Par l'action de l'eau sur le manganate de potasse ou de l'alcool sur les permanganates alcalins.* — Les précipités jaunes qui se produisent dans ces réactions sont des manganites alcalins que les lavages décomposent partiellement et qu'il faudrait traiter par l'acide azotique, ainsi qu'il a été dit plus haut, pour les transformer en acide manganeux.

**Modes de préparation de l'acide manganeux anhydre.**—Les suroxydes préparés par les moyens exposés précédemment sont hydratés, amorphes et souvent très riches en bioxyde pur.

On ne connaît que deux procédés pour obtenir l'anhydride manganeux : l'un a été indiqué par Berthier et modifié par H. Sainte-Claire Deville ; il consiste dans la décomposition de l'azotate de manganèse par l'action de la chaleur; le second, que j'ai fait connaître en avril 1882 (*Bull. Soc. Chim.* (2), t. **40**, p. 753) et que l'on réalise en grillant lentement l'*acerdèse* ($Mn^2O^3HO$), entre 270 et 310°, jusqu'à ce que son poids ne change plus. Le produit de cette oxydation est identique à la *pyrolusite.*

Le procédé de Berthier et de H. Sainte-Claire Deville m'a permis d'obtenir, en y ajoutant quelques modifications, un bioxyde de manganèse très pur, cristallisé et jouissant de toutes les propriétés de la *polianite.* Je compléterai ici ce que j'ai dit très brièvement, dans une publication antérieure, sur la préparation de l'acide manganeux anhydre pur. L'azotate de manganèse cristallisé, à cinq équivalents d'eau, fondu dans son eau de cristallisation, bout à 120° environ ; si l'on continue l'application de la chaleur, il perd de l'eau sans devenir jamais anhydre, et, à partir de 135°, commence à se décomposer très lentement. Il se dépose un peu de suroxyde, et il se dégage un mélange de vapeur d'eau et d'acides azotique et hypo-azotique. Les suroxydes, qui prennent naissance entre 125 et 145°, sont cristallins et diffèrent notablement de ceux que l'on recueille de 150 à 165° ; ces derniers seuls sont formés de bioxyde pur, sensiblement anhydre; les premiers sont des manganites de manganèse oscillant entre les deux compositions suivantes :

MnO..... 78.2; Ox..... 14.6; HO..... 7.2
MnO..... 79.1; Ox..... 15.8; HO..... 5.1

Les quantités d'oxygène ainsi fournies par l'analyse prouvent que les manganites, ramenés à l'état anhydre, renferment 9 à 14 centièmes d'oxyde manganeux. Leurs compositions sont très rapprochées de celles qu'exigent les manganites :

$5(MnO^2)MnO2HO$(MnO, 78.6; Ox, 14 8; HO, 6.6)
$8(MnO^2)MnO2HO$(MnO, 79.0; Ox, 15.3; HO, 5.7)

Lorsqu'on veut obtenir le bioxyde pur, il faut donc se débarrasser de ces premiers produits. On y arrive en chauffant dans une fiole 600 à 800 grammes d'azotate jusqu'à l'apparition de vapeurs rouges et épaisses; on laisse alors reposer le mélange et on décante dans une autre fiole; c'est cette partie décantée que l'on maintient quarante à soixante heures à une température comprise entre 150 et 165°. En opérant ainsi la décomposition lente et continuelle d'une partie de l'azotate, on obtient un dépôt de bioxyde sous la forme de petits cristaux nets, brillants, renfermant 99 à 100 centièmes de bioxyde pur, retenant au plus 3 à 5 millièmes d'eau et identique à la *polyanite* naturelle.

*Propriétés de l'acide manganeux.* — L'examen et l'analyse des nombreux échantillons de suroxydes obtenus par les divers procédés de préparation, exposés dans la première partie de ce travail, m'ont permis de faire quelques observations intéressantes sur l'acide manganeux et de constater plusieurs propriétés nouvelles de cet acide.

Le bioxyde de manganèse peut être obtenu anhydre ou hydraté. A l'état anhydre, il est facile de l'obtenir cristallisé comme la *pyrolusite* ou comme la *polyanite*. Sous forme d'hydrate, il est toujours amorphe quand sa production a été brusque; lorsqu'il s'est formé lentement, il offre souvent un aspect cristallin, mais jamais de forme nette.

L'état d'hydratation des bioxydes ne m'a paru présenter aucune fixité. Soit que leur dessiccation ait été effectuée dans le vide, soit qu'ils aient été seulement séchés à l'air, soit enfin après leur exposition dans l'air saturé de vapeur d'eau à la température ordinaire, on a toujours observé que leur état d'hydratation, très différent dans les suroxydes résultant de modes de préparations variées, s'est encore montré inconstant dans les produits obtenus par le même procédé. Les acides manganeux préparés à froid retiennent généralement une quantité d'eau plus forte que ceux qui ont été produits à chaud, et, parmi ces derniers, les suroxydes obtenus à la température la plus élevée ont été trouvés les moins hydratés. En général aussi dans les acides manganeux déposés à froid, la quantité d'eau combinée a été d'autant plus faible que leur production avait été plus lente.

Si l'on considère, dans les suroxydes, la proportion d'oxygène qu'ils renferment, on constate que s'il est possible d'obtenir avec l'azotate de manganèse un bioxyde pur et anhydre, on ne peut arriver que bien rarement, si même on y parvient, à produire sous une forme hydratée un suroxyde contenant la quantité théorique d'oxygène exigée par la formule $MnO^2$. On comprend cette difficulté lorsque le dépôt de l'acide manganeux s'effectue en présence d'un sel de manganèse à une température qui ne s'élève pas au delà de 105°, puisque cet acide, dans un pareil milieu, absorbe toujours une certaine quantité d'oxyde manganeux.

Dans les suroxydes préparés à l'aide de l'acide azotique ou en présence d'un excès d'acide permanganique, le défaut d'oxygène parait dû à une action décomposante sensible exercée par ces acides sur le bioxyde pur.

Une preuve concluante de l'action réductrice de l'acide azotique a été fournie par l'analyse du suroxyde obtenu en traitant un manganite pur par l'acide azotique. Le manganite soumis à l'expérience avait été celui que produit l'acide carbonique dans la solution alcaline du manganate de potasse. On s'était assuré que dans cette combinaison le suroxyde combiné à l'alcali contenait bien la quantité théorique d'oxygène exigée par la formule $MnO^2$, 18,35 en sus du protoxyde. Après cinq traitements opérés à l'ébullition avec l'acide azotique étendu de trois volumes d'eau, l'acide manganeux laissé insoluble, abstraction faite de l'eau et de la potasse, ne renfermait plus que 17.85 centièmes d'oxygène.

Le fait que, dans les suroxydes résultant de la décomposition spontanée de l'acide permanganique, la proportion d'oxygène ne dépasse pas cette même teneur, témoigne également qu'une action réductrice notable a été exercée par l'acide permanganique.

Le chiffre 17.85, correspondant à 97.5 centièmes d'acide manganeux pur, et 2.5 centièmes de protoxyde me paraît être la preuve et la mesure de l'état d'équilibre qui s'établit dans les acides manganeux les plus riches isolés par les divers procédés de la voie humide.

Les bioxydes de manganèse considérés, non plus au point de vue de leur composition, mais sous le rapport de leurs propriétés acides, peuvent être divisés en deux classes : ceux qui rougissent le papier de tournesol et neutralisent une certaine quantité de bases solubles, et ceux qui sont sans action sur ces réactifs. Tous les bioxydes préparés à froid ou au-dessous de 105° environ appartiennent à la première catégorie ; tous ceux, anhydres ou faiblement hydratés, qui ont été obtenus à 120° et au delà doivent être rangés dans la seconde ; à ces derniers, il faut joindre les bioxydes naturels, la *pyrolusite* et la *polianite.*

Je vais essayer de prouver que le bioxyde de manganèse, alors même qu'il est anhydre, ne peut jamais être considéré comme un oxyde indifférent dans toute l'acception du mot. Cette indifférence que je viens de signaler chez plusieurs bioxydes artificiels ou naturels n'est que relative : elle est réelle à l'égard des bases solubles, elle disparaît au contact du protoxyde de manganèse hydraté.

Pour observer l'action de ces suroxydes sur l'oxyde manganeux, on a opéré de la manière suivante : un poids déterminé de chaque bioxyde, finement pulvérisé et préalablement analysé, a été mis en contact avec deux équivalents au moins de protoxyde de manganèse hydraté, obtenu à l'aide de chlorure manganeux et de soude titrés ; après un temps plus ou moins long et des agitations répétées, en évitant le contact de l'air, on a enlevé au dépôt l'excès de protoxyde en le traitant à plusieurs reprises par une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque étendue de 3 à 4 volumes d'eau, solution assez forte pour dissoudre immédiatement l'acide manganeux. La totalité du résidu insoluble, lavé, séché, a été ensuite analysée.

Dans chaque série d'expériences on avait eu soin de placer, à titre de témoin, dans les mêmes conditions, un poids égal d'oxyde manganeux et de tenir compte dans chaque expérience de la petite quantité de suroxyde $MnO^2 2MnO$, restée insoluble dans le témoin après l'action du chlorhydrate d'ammoniaque.

Ces essais ont prouvé que les bioxydes anhydres naturels ou artificiels se combinent tous au protoxyde de manganèse hydraté ; qu'ils en absorbent d'autant plus que le contact entre les deux oxydes a été plus prolongé et que le bioxyde avait été plus finement pulvérisé ; on a constaté de plus que la chaleur activait la formation des manganites.

100 parties de pyrolusite, après sept jours de contact à froid, ont absorbé 58 centièmes de protoxyde ; cette proportion, dans une seconde expérience, s'est élevée à 140 centièmes, après trois mois de contact, dont quarante-huit heures au bain-marie : un équivalent de $MnO^2$ a donc pu absorber 1,7 équivalent de MnO.

L'absorption pour 100 parties de *polianite*, égale à 19 centièmes après cinq jours, à 24 centièmes après sept jours, s'est élevée après trois mois de contact, dont vingt-quatre heures au bain-marie, à 92 centièmes. Cette proportion correspond à la formation du manganite $MnO^2 MnO^{1,1}$.

100 parties de bioxyde cristallisé de l'azotate de manganèse se sont combinées à 23 centièmes d'oxyde manganeux après sept jours de contact à froid et à 116 centièmes après trois mois et vingt-quatre heures de bain-marie. Dans le produit de cette expérience $MnO^2$ était combiné à 14 dixièmes d'équivalent de MnO.

Dans tous les cas, on a dépassé le manganite $MnO^2 MnO (Mn^2O^3)$ ; on peut donc admettre qu'après un contact suffisamment prolongé, on eût atteint le manganite neutre, $MnO^2 2MnO$ ; la difficulté de parvenir à ce terme doit être attribuée, je pense, à la cohésion des bioxydes ; un fait, du moins, porte à le croire, et ce fait résulte de l'analyse qui a été faite des parties lourdes et des parties légères dans chacune des expériences précédentes.

On a trouvé que 100 parties de bioxyde, dans le même temps, avaient absorbé

| | | Polianite | | |
|---|---|---|---|---|
| | Pyrolusite. | naturelle. | artificielle. | |
| Dans les parties lourdes..... | $\frac{104}{100}$ | $\frac{60}{100}$ | $\frac{80}{100}$ | de MnO |
| Dans les parties légères..... | $\frac{140}{100}$ | $\frac{92}{100}$ | $\frac{116}{100}$ | de MnO |

On le voit donc, le bioxyde de manganèse anhydre que l'on range dans la classe des oxydes indifférents peut jouer le rôle d'acide dans certaines circonstances. Cette combinaison que forme, avec le protoxyde de manganèse, l'acide manganeux anhydre ne semble pas résulter d'une hydratation de ce dernier au sein de l'eau; après plusieurs mois de contact avec ce liquide, il ne contient toujours que 0.35 0/0 d'eau, après sa dessiccation à l'air.

*Propriétés acides des acides manganeux préparés au-dessous de* 105°. Il convient ici de distinguer l'action que ces bioxydes exercent sur les bases solubles de celle que l'on observe en présence des oxydes et des sels des métaux proprement dits.

*Action des acides manganeux hydratés sur les bases solubles.*— Les divers acides obtenus à une température inférieure à 105° ont été mis en suspension dans l'eau et agités après des additions successives de liqueurs titrées de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte et de chaux, continuées jusqu'à ce que les eaux-mères présentassent une réaction alcaline persistante. Voici les faits observés dans ces conditions : les suroxydes ont neutralisé des quantités de bases qui, pour un même acide manganeux, sont équivalentes avec les bases très solubles ; les poids de baryte et surtout de chaux ont été proportionnellement plus forts que ceux des bases alcalines; ces différences dans la saturation de l'acide manganeux doivent être attribuées, sans doute, à l'action décomposante que l'eau a exercée d'une manière d'autant plus profonde sur les manganites qui tendent à se produire, que son affinité pour leur base est elle-même plus énergique. Les quantités d'une même base, saturées par des bioxydes préparés de différentes manières, sont souvent très différentes : avec la soude, par exemple, les proportions neutralisées peuvent varier de 1 à 10 centièmes. Dans ce cas, l'analyse des suroxydes employés prouve que les quantités de bases absorbées sont en général d'autant plus fortes que l'acide manganeux soumis à l'expérience était plus hydraté.

Les acides très divisés, ceux qui sont préparés rapidement à froid, saturent ordinairement une proportion de soude correspondant à la production de manganites compris entre $3(MnO^2)RO$ et $6(MnO^2)RO$ ; RO comprenant en outre de la soude la petite quantité d'oxyde manganeux contenue dans le suroxyde employé.

L'action de la chaleur ou celle d'un contact plus ou moins prolongé de l'acide avec la base ne semblent pas modifier sa capacité de saturation.

Pour des poids égaux d'un même bioxyde, les proportions de bases neutralisées sont d'autant plus fortes que la solution alcaline dans laquelle nage le suroxyde est plus concentrée : au sein de liqueurs renfermant 4, 13, 26 centièmes de potasse anhydre, les quantités de cet alcali absorbées ont été de 14, 21, 24 centièmes. La plus forte de ces proportions est celle qu'exige le manganite $7MnO^2.2RO$.

La capacité de saturation des bioxydes hydratés persiste après leur dessiccation à l'air, mais elle est modifiée par l'action de la chaleur au delà de 150° ; on a vu celle d'oxydes portés entre 150 et 200°, diminuer de 25 à 50 0/0.

En opérant sur des acides manganeux dont on avait déterminé la capacité de saturation pour les alcalis au moment de leur préparation, on ne voit pas, en général, leurs propriétés acides et leur état d'hydratation modifiés après un long séjour au sein de l'eau ou dans l'air. Dans certains cas cependant, après plusieurs années de contact avec l'eau, on a constaté une diminution importante dans la quantité d'eau combinée et dans celle de la soude saturée par eux ; la dessiccation et la saturation ayant été cependant faites dans les mêmes conditions avant et après l'action de l'eau.

*Action des bioxydes hydratés sur l'oxyde manganeux. — Vérification de la capacité de saturation de l'acide manganeux.* — Dans un travail antérieur (*C. R.*, t. **84**, p. 177 ; 1887), je crois avoir démontré que l'acide manganeux *naissant* en présence d'un excès d'oxyde manganeux hydraté se combine à deux équivalents de cette base. On a voulu s'assurer que cet acide, une fois *isolé*, conservait cette même capacité de saturation. A cet effet, on a préparé à froid, dans six flacons et dans des conditions semblables, un poids connu, 1 gramme, de bioxyde, en mélangeant 3 équivalents de protoxyde de manganèse à 1 équivalent de permanganate de potasse préalablement additionné de 1 équivalent d'acide sulfurique :

$$Mn^2O^7KO + SO^3 + 3MnO = KO.SO^3 + 5MnO^2.$$

L'un de ces acides manganeux a été mis, aussitôt après sa formation, en contact avec 2 éq. 2/10 de protoxyde de manganèse précipité; les acides des flacons 2, 3, 4 n'ont été saturés par les mêmes quantités de base qu'après avoir séjourné deux heures, vingt-quatre heures et sept jours au sein de leurs eaux-mères; enfin, avant leur saturation, les contenus des 5$^e$ et 6$^e$ flacons ont été chauffés, le 5$^e$ deux heures au bain-marie et le 6$^e$ trente heures en tube scellé de 165 à 170°.

Les six produits obtenus après quarante-huit à soixante-douze heures d'agitation ont été traités à plusieurs reprises par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque convenablement étendue, afin d'en séparer l'excès de protoxyde, puis lavés et séchés. Les six analyses ont donné, pour les quantités d'oxygène, en sus du protoxyde, contenues dans les manganites ramenés à l'état anhydre, les nombres suivants : 7,42; 7,58; 7,24; 7,40; 7,30; 7,72. Ces chiffres prouvent que les proportions d'oxyde manganeux combinées à un équivalent d'acide ont varié de 1$^{éq}$,75 à 1$^{éq}$,90. Si l'on veut bien admettre que, dans ces expériences, la partie intérieure des particules n'a pu se saturer aussi rapidement que leur partie extérieure, il paraîtra certain que l'acide manganeux, à l'état *isolé* aussi bien qu'à l'état *naissant*, conserve la faculté d'exiger pour sa saturation deux équivalents de protoxyde de manganèse.

Les divers bioxydes hydratés obtenus au-dessous de 105° soumis aux mêmes épreuves que le précédent ne se saturent pas tous aussi facilement d'oxyde manganeux. Parmi eux, ceux qui contiennent peu d'eau, n'ont absorbé après trois jours que 11 à 15 dixièmes d'équivalent de protoxyde; cette absorption est parvenue à 17 dixièmes après un contact plus prolongé. Ainsi que l'on devait s'y attendre, ils se placent, quant à leur affinité pour les bases, entre les acides manganeux, très hydratés, préparés rapidement à froid et les anhydrides obtenus au delà de 150°.

*Action de l'acide manganeux sur les sels métalliques.* — L'acidité des bioxydes de manganèse ne se révèle pas seulement au contact des oxydes; elle est assez énergique pour décomposer les carbonates solubles ou insolubles, les acétates et même les sulfates métalliques.

Afin de constater ces derniers faits, on a préparé de l'acide manganeux à peu près pur au moyen de solutions froides de permanganate de potasse et d'azotate de manganèse aiguisées de 10 centièmes d'acide azotique. Ce bioxyde, encore au sein de sa dernière eau de lavage, a été laissé pendant deux à dix heures en contact avec des dissolutions métalliques très étendues. On a opéré à froid avec les acétates, à chaud avec les sels alcalins et les sulfates métalliques proprement dits et ajouté à ces dernières solutions la petite quantité d'acide sulfurique qui permit d'éviter les précipitations spontanées de sous-sels à la température du bain-marie. Les manganites produits, ramenés à l'état anhydre, ont donné à l'analyse des résultats concordant sensiblement avec ceux qu'exigent les formules qui leur sont attribuées dans le tableau ci-dessous :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Avec l'azotate de potasse.... | $25(MnO^2)KO$ | 4 % de | $KO$ |
| l'acétate de soude...... | $15(MnO^2)NaO$ | 4 | $NaO$ |
| — de manganèse. | $3(MnO^2)MnO$ | 21 | $MnO$ |
| — de zinc....... | $4(MnO^2)ZnO$ | 19 | $ZnO$ |
| — d'argent...... | $4(MnO^2)AgO$ | 40 | $AgO$ |
| le sulfate manganeux.. | $9(MnO^2)MnO$ | 8 | $MnO$ |
| — ferrique..... | $7(MnO^2)Fe^2O^3$ | 21 | $Fe^2O^3$ |
| — de nickel.... | $6(MnO^2)NiO$ | 12 | $NiO$ |
| — de cobalt.... | 3 à $4(MnO^2)CoO$ | 18 à 22 | $CoO$ |
| — de cuivre.... | $4(MnO^2)CuO$ | 18 | $CuO$ |

Le bioxyde anhydre cristallisé, soumis aux épreuves précédentes, ne produit de manganite dans aucun cas. Il existe cependant un sel métallique sur lequel il agit de la même manière, mais plus lentement, que l'acide manganeux hydraté. Ce sel est le sulfate ferreux. En présence des solutions étendues de ce sel, les bioxydes de manganèse hydratés ou non disparaissent ; leur métal passe dans la liqueur à l'état de sel manganeux et la totalité de leur oxygène se retrouve dans le sous-sel exclusivement ferrique qui a pris la place du bioxyde.

La facilité avec laquelle on peut obtenir par la voie humide des manganites de cobalt, de cuivre et de peroxyde de fer, etc., etc., explique la présence dans la nature des combinaisons hydratées analogues. L'*asbolite,* ramenée à l'état anhydre, renferme 22 à 38 centièmes d'oxyde de cobalt et la *lanpadite* de 5 à 19 centièmes d'oxyde cuivrique (Dana). La moyenne de ces quantités, on le voit, est peu éloignée de la composition des manganites artificiels que j'ai préparés.

*Propriétés diverses.* — Les bioxydes anhydres ne donnent pas avec l'eau la solution brune, trouble à la lumière réfléchie, transparente par réfraction, que fournissent souvent les bioxydes hydratés préparés à froid.

La température à laquelle commence la décomposition des acides manganeux est la même pour tous, anhydres et hydratés, et voisine de 400°. Le dégagement de l'oxygène est accompagné de décrépitation avec les polianites naturelle et artificielle.

L'acide manganeux hydraté ainsi que ses combinaisons avec la potasse exercent sur le permanganate de potasse en solution alcaline une action intéressante qui n'a pas encore été signalée.

Une solution aqueuse de potasse pure renfermant 20 centièmes d'alcali pur et anhydre ne décompose que très lentement le permanganate, à froid comme à chaud; il faut que la solution contienne 30 à 35 centièmes de potasse pour transformer rapidement à l'ébullition le permanganate en manganate vert. Ces mêmes solutions, bouillies avec les manganites de potasse ou l'acide manganeux, ne se colorent pas au contact de l'air.

Si maintenant, à la solution bouillante et rose du permanganate, contenant 20 0/0 de potasse, on ajoute un excès de manganite potassique $5(MnO^2)KO$, résultant de la décomposition du sel vert par l'acide carbonique, on observe que le manganite disparaît assez rapidement, et qu'après un quart d'heure d'ébullition la solution devient verte sans que l'on ait constaté de dégagement gazeux. Le même changement de couleur se produit, mais plus lentement, lorsqu'on remplace le manganite par l'acide manganeux produit à froid. Avec l'anhydride de ce dernier acide la production du manganate est extrêmement difficile.

On a pu opérer cette synthèse du manganate de potasse d'une manière assez frappante : après avoir transformé en manganate un poids connu, 5 grammes, de permanganate à l'aide d'une solution bouillante à 35 0/0 de potasse pure, on a décomposé le mélange, étendu d'eau, par l'acide carbonique, puis lavé par décantation et recueilli, sans perte, le dépôt de manganite. Les réactions de la potasse et de l'acide carbonique étant exprimées par les deux équations :

$$Mn^2O^7KO + KO = 2MnO^3KO + O,$$

$$3MnO^3KO + 1\,^4/_5CO^2 = 1\,^4/_5CO^2KO + Mn^2O^7KO + MnO^2(KO)^{1/5},$$

on se trouvait connaître le poids du manganite lavé. A ce dépôt, encore au sein de son eau-mère, on a ajouté un équivalent de permanganate pour un équivalent de manganite, et la proportion de potasse suffisante pour que le mélange en contînt 20 0/0; enfin on a fait bouillir et constaté alors qu'après un quart d'heure environ la liqueur avait pris la belle teinte verte du manganate potassique. On n'a plus retrouvé, à l'état insoluble, qu'une très petite quantité de manganite, correspondant sans doute à la faible proportion de permanganate décomposé par la solution alcaline pendant le temps de l'ébullition.

Cette synthèse du manganate de potasse ainsi réalisée suivant l'équation :

$$Mn^2O^7KO + MnO^2(KO)^{1/5} + 1\,^4/_5KO = 3MnO^3KO,$$

résulte-t-elle de l'oxydation de l'acide manganeux aux dépens de l'acide permanganique? Cela est possible ! Mais ne peut-on pas admettre que le sel qui colore la solution en vert, résulte de la combinaison du permanganate de potasse avec le manganite neutre, $MnO^2 2KO$, de même composition que le manganite neutre de manganèse $MnO^2 2MnO(Mn^3O^4)$ ?

L'existence de ce manganite alcalin est rendue probable par le fait, signalé précédemment, que l'acide manganeux se combine avec une proportion de potasse d'autant plus forte, que la solution alcaline, au sein de laquelle on la place, est plus concentrée. On comprend d'ailleurs qu'il ne soit pas possible d'isoler le composé $MnO^2 2KO$ par voie humide, puisque l'eau décompose déjà les manganites 3 et $4(MnO^2)KO$ pour les ramener à la combinaison $5(MnO^2)KO$. J'ajouterai que la production du manganite neutre de potasse, dans le cas de la synthèse du sel vert, serait favorisée par la présence du permanganate de potasse, si réellement ce manganite pouvait former, avec ce dernier composé, un sel double, stable, dans les conditions de l'expérience.

L'hypothèse précédente sur la constitution du manganate de potasse expliquerait d'abord pourquoi l'on n'a pu isoler jusqu'à présent l'acide manganeux; de plus, elle rendrait facilement compte de la décomposition du sel vert sous l'influence de l'eau ou de l'acide carbonique. Ces deux agents, en effet, soit en affaiblissant la force en alcali des solutions-mères, soit en neutralisant la potasse qu'elles renferment, causeraient ainsi forcément la décomposition du manganite neutre et, par suite, du dédoublement partiel ou total du sel double vert.

Dans un travail publié en 1887 (*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **36**, p. 31-44), sous le nom de *Contribution à la chimie du manganèse*, M. Francke dit avoir isolé le trioxyde de manganèse anhydre, $MnO^3$, sous forme d'une masse amorphe d'un rouge foncé. L'analyse de cette substance n'a été effectuée que sur de bien petites quantités de matière 0gr,124 et 0gr,128 et le procédé analytique suivi ne permet pas encore, à mon avis d'affirmer que la composition du produit obtenu soit bien celle d'un trioxyde de manganèse.

Quoi qu'il en soit, je me propose de revenir sur ce point, l'existence de l'acide manganique, parce que le fait de son dédoublement par l'eau en deux composés $MnO^2$, $Mn^2O^7$, l'un moins oxygéné, l'autre plus riche en oxygène que l'acide décomposé et sans dégagement de gaz, est un fait qui, à ma connaissance, n'ayant été observé que sur l'acide osmieux, mérite d'être examiné de nouveau.

### N° 78. — Sur un nouveau carbure biéthylénique, le β-bipropylène; par F. COUTURIER.

Lorsqu'on traite la pinacone $C^6H^{14}O^2$ par un agent déshydratant, l'acide sulfurique, par exemple, le produit de la réaction n'est pas seulement formé de pinacoline; les premières portions passent entre 60 et 70°, et en les soumettant à une série de distillations fractionnées, je suis arrivé à en séparer un corps bouillant à 65°, mais qui, soumis à l'analyse, ne répond à aucune formule exacte. Lorsqu'on agite ce liquide avec du chlorure de calcium fondu pour le dessécher, ce dernier se délite sous forme d'une poudre blanche qui est probablement une combinaison de chlorure de calcium et d'un corps oxygéné souillant le produit; j'ai cherché à mettre à profit cette particularité pour purifier le liquide, mais après des agitations répétées avec le chlorure de calcium, les analyses ne me donnaient toujours que des résultats incertains : il a fallu chauffer en tube clos avec du chlorure de calcium et distiller plusieurs fois sur du sodium pour arriver à obtenir un corps à peu près pur, bouillant à 69°,5, insoluble dans l'eau, et répondant à la formule d'un carbure non saturé $C^6H^{10}$.

L'analyse élémentaire a donné les chiffres suivants :

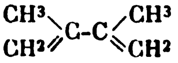
| | Trouvé. | Calculé pour $C^6H^{10}$. |
|---|---|---|
| C.............................. | 87.29 | 87.80 |
| H.............................. | 12.31 | 12.19 |

Ce corps ne se combine ni au chlorure cuivreux ammoniacal, ni au nitrate d'argent ammoniacal; il se combine au brome avec un vif dégagement de chaleur et donne un composé blanc cristallisé $C^6H^{10}Br^4$, soluble dans l'éther, un peu moins dans l'alcool froid.

Le dosage du brome a donné les résultats suivants :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^6H^{10}Br^4$. |
|---|---|---|
| Br.............................. | 79.82 | 79.60 |

Les propriétés de ce carbure et la façon dont il a été formé conduisent à lui donner la formule d'un carbure biéthylénique, le *β-bipropylène*



provenant de l'enlèvement de 2 molécules d'eau à la pinacone.

Ce composé se différencie très nettement du carbure non saturé $C^6H^{10}$ préparé par M. Faworski, en faisant agir la potasse alcoolique sur le chlorure de la pinacoline $C^6H^{12}Cl^2$ : ce corps possède, en effet, toutes les propriétés d'un carbure acétylénique vrai et donne des combinaisons cuivrique et argentique : son point d'ébullition est de 39°, d'après l'auteur cité.

Le β-bipropylène se forme aussi dans d'autres réactions : l'anhydride phosphorique réagit sur la pinacone pour donner la pinacoline et une certaine quantité de ce carbure ; on en obtient aussi dans l'action de l'anhydride acétique sur la pinacone.

MM. Thörner et Zincke ont déjà essayé cette réaction dans le but de préparer les éthers de la pinacone ; mais ils n'ont obtenu que des carbures à point d'ébullition élevé et qu'ils n'ont pu purifier. J'ai repris cette étude en me plaçant dans des conditions de température différentes, et je suis arrivé à d'autres résultats. J'ai chauffé le mélange de pinacone et d'anhydride acétique au bain-marie, entre 80 et 90°, pendant plusieurs jours ; le produit de la distillation, traité par l'eau, puis séché et distillé, a donné une petite quantité de β-bipropylène bouillant à 70° et donnant le même tétrabromure $C^6H^{10}Br^4$, et un corps cristallisé, insoluble dans l'eau, dont la formule répond à l'éther diacétique de la pinacone $C^6H^{12}(OC^2H^3O)^2$.

L'analyse élémentaire a donné :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C | 59.86 | 59.40 |
| H | 8.88 | 8.91 |

L'éthérification de la pinacone par l'anhydride acétique se fait aussi à froid et donne, dans ce cas, un rendement beaucoup plus élevé ; mais il faut laisser les corps en contact pendant plusieurs mois : il suffit ensuite de traiter par l'eau, de chauffer légèrement en présence d'eau pour dissoudre la pinacone en excès, de séparer par filtration les cristaux qui surnagent le liquide, et de les faire cristalliser dans l'éther.

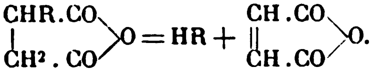
Ces recherches seront continuées.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

# ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

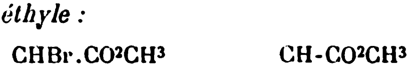
## CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur les dérivés monosubstitués de l'acide succinique; R. ANSCHÜTZ** et **C. BENNERT** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **254**, p. 155 à 168). — Ce mémoire se rattache à celui publié autrefois par les auteurs et dans lequel ils ont étudié les acides et anhydrides chloro- et bromosucciniques (t. **38**, p. 301). Ces anhydrides monosubstitués se décomposent, par la distillation sous la pression ordinaire, en hydracide et anhydride maléique :



$$\left.\begin{array}{l}\text{CHR.CO}\\ |\\ \text{CH}^2.\text{CO}\end{array}\right>\text{O} = \text{HR} + \left.\begin{array}{l}\text{CH.CO}\\ \|\\ \text{CH.CO}\end{array}\right>\text{O}.$$

Le *chlorosuccinate diméthylique* $C^4H^3ClO^2(OCH^3)^2$, obtenu en éthérifiant par HCl la solution de l'acide dans l'alcool méthylique, puis distillant le produit dans le vide, est un liquide mobile, d'une odeur agréable, de 1,2538 de densité à 18° et distillant à 106°,5 sous une pression de 14 millimètres et, à 220°,8 sous une pression de $772^{mm}$,5, sans être décomposé, comme le fait le *bromosuccinate diméthylique*, liquide de 1,5094 de densité à 15°, exerçant sur la peau une action vésicante et distillant à 110° dans le vide. Distillé sous la pression ordinaire, il se dédouble en donnant du *fumarate de méthyle :*

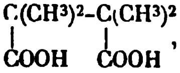


$$\begin{array}{l}\text{CHBr.CO}^2\text{CH}^3\\ |\\ \text{CH}^2\text{-CO}^2\text{CH}^3\end{array} = \text{HBr} + \begin{array}{l}\text{CH-CO}^2\text{CH}^3\\ \|\\ \text{CH-CO}^2\text{CH}^3\end{array}.$$

Le *lactate gauche diméthylique* $C^2H^3(OH)(CO^2CH^3)^2$ (densité = 1,2386 à 24°,6) se dédouble de même nettement en eau et fumarate de méthyle. L'*acétylmalate de méthyle* $C^2H^3(OC^2H^3O)(CO^2CH^3)^2$ éprouve un dédoublement analogue. Cet éther bout à 126° sous une pression de 14 millimètres. L'*acide acétylmalique*, obtenu par l'action de l'eau sur l'anhydride (*Bull.*, t. **37**, p. 312), est une masse cristalline blanche, non hygroscopique, fusible à 132° ; un excès d'eau le dédouble très rapidement en acides acétique et malique.

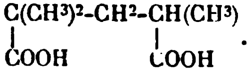
ED. W.

**Sur les acides tétraméthylsuccinique et triméthylglutarique ; K. AUWERS** et **V. MEYER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 293). — Hell, en faisant réagir l'argent métallique sur l'éther de l'acide α-bromo-isobutyrique, a obtenu deux acides carboxylés. Les auteurs recherchent si ces acides sont deux modifications de l'acide tétraméthylsuccinique, ou s'ils sont de nature différente. En réalité, celui qui a la propriété de distiller avec la vapeur d'eau est de l'acide tétraméthylsuccinique



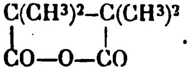
$$\begin{array}{ll} C(CH^3)^2- & C(CH^3)^2 \\ | & | \\ COOH & COOH \end{array},$$

l'autre, de l'acide α-triméthylglutarique



$$\begin{array}{lll} C(CH^3)^2- & CH^2- & CH(CH^3) \\ | & & | \\ COOH & & COOH \end{array}.$$

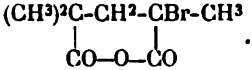
Le brome est sans action sur le premier, tandis qu'il donne un dérivé monobromé avec le second. L'acide tétraméthylsuccinique fond à 190-192°, il se transforme facilement en anhydride



$$\begin{array}{lll} C(CH^3)^2- & & C(CH^3)^2 \\ | & & | \\ CO- & O- & CO \end{array}.$$

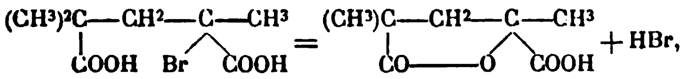
Il suffit de le distiller, ou même de le faire bouillir quelques instants. Cet anhydride est pulvérulent, blanc, très déliquescent, et a une forte odeur de camphre; il fond à 147° et bout à 230°,5.

L'acide triméthylglutarique fond à 97°. Son anhydride se forme moins facilement, il est nécessaire de maintenir longtemps l'acide à l'ébullition ou de le traiter par le chlorure d'acétyle. Aiguilles blanches brillantes fusibles à 95-96°. Les auteurs ont étudié l'action du brome sur ces deux acides. En employant la méthode de Hell et Volhard, mais en opérant en vases ouverts, l'acide triméthylglutarique a donné l'anhydride monobromé



$$\begin{array}{llll} (CH^3)^2C- & CH^2- & CBr- & CH^3 \\ | & & | & \\ CO- & O- & CO & \end{array}.$$

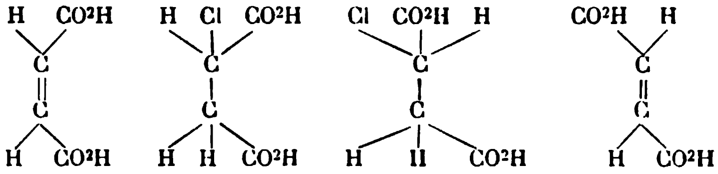
Traité par l'eau ou une solution alcaline, il s'hydrate, puis perd HBr, en donnant la lactone :



$$\begin{array}{llll} (CH^3)^2C- & CH^2- & C- & CH^3 \\ | & & Br\;\;COOH & \\ COOH & & & \end{array} = \begin{array}{llll} (CH^3)C- & CH^2- & C- & CH^3 \\ | & & O\;\;COOH & \\ CO- & & & \end{array} + HBr,$$

cristaux transparents, fusibles à 103-104°. E. E.

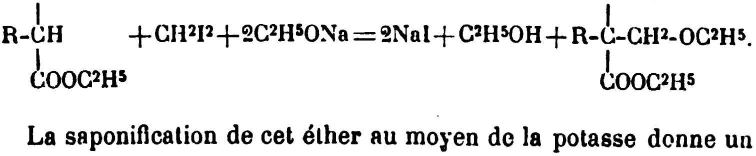
**Sur l'isomérie des acides fumarique et maléique; R. ANSCHÜTZ** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **234**, p. 168-182). — D'après M. J. Wislicenus, la transformation de l'acide maléique en fumarique par l'action de HCl bouillant est déterminée par la formation d'un produit d'addition, qui se dédouble de nouveau après avoir éprouvé une transposition moléculaire :



Acide maléique. Acide chlorosuccinique. Acide fumarique.

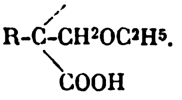
L'auteur objecte à cette interprétation que la transposition en question est déjà effectuée à froid par l'acide chlorhydrique concentré, tandis que l'acide chlorosuccinique tout formé n'éprouve aucune décomposition ; il ne peut donc constituer le produit intermédiaire. Le mémoire dans son ensemble est du reste une critique des diverses opinions émises à ce sujet et que nous ne pouvons résumer ici. ED. W.

**Sur le méthylène-malonate d'éthyle et son produit de bipolymérisation; N. ZELINSKY** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3294). — Quand on fait réagir l'iodure de méthylène sur un malonate d'éthyle monosubstitué, molécule à molécule, en présence de deux molécules d'éthylate de sodium, la réaction est la suivante :



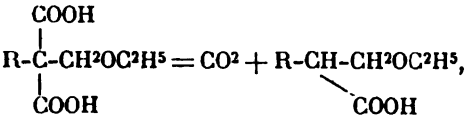
$$\mathrm{R\text{-}\underset{COOC^2H^5}{\overset{COOC^2H^5}{CH}} + CH^2I^2 + 2C^2H^5ONa = 2NaI + C^2H^5OH + R\text{-}\underset{COOC^2H^5}{\overset{COOC^2H^5}{C}}\text{-}CH^2\text{-}OC^2H^5.}$$

La saponification de cet éther au moyen de la potasse donne un acide

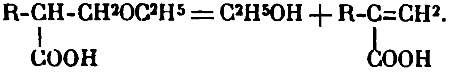


$$\mathrm{R\text{-}\underset{COOH}{\overset{COOH}{C}}\text{-}CH^2OC^2H^5.}$$

qui, sous l'action de la chaleur, perd aisément les éléments de l'acide carbonique et de l'alcool, en donnant un acide acrylique α-substitué :

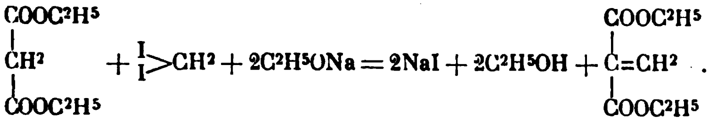


$$R\text{-}\underset{COOH}{\overset{COOH}{C}}\text{-}CH^2OC^2H^5 = CO^2 + R\text{-}\underset{COOH}{CH}\text{-}CH^2OC^2H^5,$$



$$R\text{-}\underset{COOH}{CH}\text{-}CH^2OC^2H^5 = C^2H^5OH + R\text{-}\underset{COOH}{C}{=}CH^2.$$

Quand on opère avec l'éther malonique lui-même, la réaction est nettement différente ; il se forme de l'éther méthylène-malonique ;



$$\begin{matrix}COOC^2H^5\\|\\CH^2\\|\\COOC^2H^5\end{matrix} + {}^{I}_{I}{>}CH^2 + 2C^2H^5ONa = 2NaI + 2C^2H^5OH + \begin{matrix}COOC^2H^5\\|\\C{=}CH^2\\|\\COOC^2H^5\end{matrix}.$$

On obtient comme produit principal une huile incolore qui, au bout de quelque temps, distille de 215 à 225° sous une pression de 120-130 millimètres, se solidifiant avec un vif dégagement de chaleur en donnant une masse blanche amorphe, fondant à 155-156°. Les portions supérieures bouillant de 280 à 300° sous la même pression, redonnent le même corps fondant à 156°.

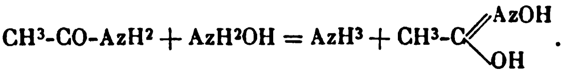
L'analyse lui assigne comme composition celle de l'éther méthylènemalonique, mais la recherche de son poids moléculaire montre que sa formule doit être doublée.

Il se forme d'abord dans cette réaction de l'éther méthylène-malonique mélangé de son bipolymère, et ce qui s'est formé d'éther ne tarde pas à se polymériser lui-même.

Si l'on traite par le brome la substance liquide récemment préparée, elle en fixe une molécule en donnant l'éther $CH^2Br\text{-}CBr{<}^{COOC^2H^5}_{COOC^2H^5}$ qui bout à 185-190° sous une pression de 75-85 millimètres, en perdant un peu d'acide bromhydrique.

L'éther méthylènemalonique est isomère des éthers malique et fumarique. L. BV.

**Sur les acides hydroxamiques de la série grasse ; C. HOFFMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2854). — Quand on fait réagir l'une sur l'autre deux solutions aqueuses concentrées d'acétamide et de chlorhydrate d'hydroxylamine, il se forme non pas, comme on pourrait le croire, de l'éthénylamidoxime, mais de l'ammoniaque et de l'acide acétylhydroxamique :

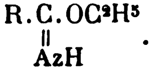


$$CH^3\text{-}CO\text{-}AzH^2 + AzH^2OH = AzH^3 + CH^3\text{-}C\begin{matrix}\nearrow AzOH \\ \searrow OH\end{matrix}.$$

On isole cet acide en acidifiant par l'acide acétique et précipitant par l'acétate de cuivre; le sel de cuivre, lavé soigneusement, est mis en suspension dans l'alcool et décomposé par l'hydrogène sulfuré. On obtient ainsi l'hydrate $CH^3\text{-}C\begin{matrix}\nearrow AzOH \\ \searrow OH\end{matrix} + 0{,}5H^2O$ fondant à 58-59°; cette substance est extrêmement hygroscopique; anhydre, elle fond à 87-88°.

Un mélange de solutions alcooliques d'hydroxylamine et de benzamide, chauffé au réfrigérant, donne de l'acide benzhydroxamique fondant à 124-126°; mais ce procédé de préparation réussit beaucoup moins bien que dans la série grasse. L. BV.

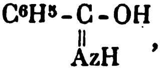
**Sur les dérivés alcoylés des amides ; J. TAFEL et Ch. ENOCH** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 103). — On sait que dans les amides un atome d'hydrogène du groupement $AzH^2$ peut être remplacé par un métal comme l'argent ou le mercure. Ces dérivés s'obtiennent en général en ajoutant la quantité théorique de lessive de soude à une solution aqueuse de l'amide et de nitrate d'argent. Si on traite par les iodures alcooliques le sel argentique ainsi obtenu, il se forme, non une alcalamide, mais un éther imidé de formule générale



$$\begin{matrix}R.C.OC^2H^5 \\ \| \\ AzH\end{matrix}.$$

Le sel d'argent de la benzamide, qui est très stable, forme une poudre cristalline ne se décomposant pas par l'ébullition avec l'eau ou par la dessiccation à 100°.

L'acide chlorhydrique gazeux ou l'acide sulfurique le transforme en benzamide et non dans un isomère



$$\begin{matrix}C^6H^5\text{-}C\text{-}OH \\ \| \\ AzH\end{matrix},$$

comme on aurait pu le supposer. Avec l'iodure d'éthyle, il se produit l'éther $C^6H^5C(AzH)OC^2H^5$, qui précipite à l'état de chlorhydrate

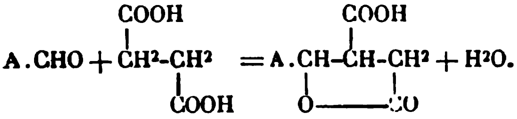
$$C^9H^{11}AzO.HCl,$$

par addition d'éther sec chargé de gaz chlorhydrique.

Avec l'anisamide, qui fond à 161-162° et non à 137° comme on l'avait annoncé jusqu'ici, on obtient un dérivé analogue, et le chlorhydrate, traité par la quantité théorique de soude, puis épuisé à l'éther, fournit la base libre sous forme d'une huile bouillant dans le vide à 165° et cristallisant en aiguilles fusibles à 30°. Le chlorhydrate correspondant fond à 161°, l'oxalate à 136°.

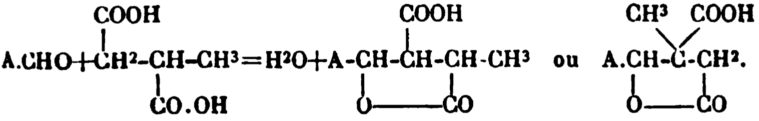
L'ammoniaque en solution alcoolique transforme le chlorhydrate en anisamidine $CH^3O.C^6H^4C\begin{smallmatrix}\diagup AzH^2\\ \diagdown AzH\end{smallmatrix}$. O. S. P.

**Synthèse des acides lactoniques par condensation des aldéhydes avec les acides bibasiques. Distillation sèche de ces acides lactoniques; R. FITTIG** (*Lieb. Ann. C.*, t. **255**, p. 1 à 114 et 257 à 309. — L'auteur a fait connaître autrefois (t. **40**, p. 129), avec M. Jayne, l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide succinique, action qui fournit l'*acide phénylparaconique*. Il a reconnu un peu plus tard que cette réaction s'étend aux aldéhydes en général mises en présence d'un acide bibasique (t. **46**, p. 403). C'est le résultat de cette étude, entreprise avec divers élèves de l'auteur, dont le nom suivra l'intitulé des divers chapitres, qui fait l'objet du long mémoire que nous analysons ici. La réaction a été en général conduite de la manière suivante : le mélange, à molécules égales, d'aldéhyde, de succinate ou de pyrotartrate de sodium bien secs et d'anhydride acétique a été chauffé pendant longtemps à 100-120°. Le produit de la réaction renferme quelquefois l'acide lactonique libre, d'autres fois à l'état de sel de sodium. Ainsi les aldéhydes de la série grasse à poids moléculaire élevé produisent l'acide lactonique libre, qui peut être enlevé immédiatement par l'éther. La réaction avec l'acide succinique peut se formuler (A indique un radical alcoolique)



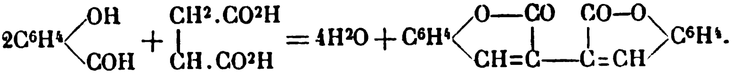
$$A.CHO + \underset{COOH}{\overset{COOH}{CH^2\text{-}CH^2}} = A.\underset{O\text{———}}{CH}\text{-}\overset{COOH}{C}H\text{-}\underset{CO}{CH^2} + H^2O.$$

L'acide lactonique produit constitue un dérivé alcoylé de l'acide paraconique. L'acide pyrotartrique donne toujours *deux* acides lactoniques isomères (acides méthylparaconiques substitués), ce qui tient à sa constitution dissymétrique, et ces deux isomères se forment d'après l'équation :



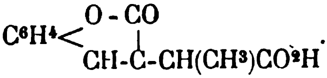
$$A.CHO + \overset{COOH}{C}H^2\text{-}\underset{CO.OH}{CH}\text{-}CH^3 = H^2O + A\text{-}\underset{O\text{———}}{CH}\text{-}\overset{COOH}{C}H\text{-}\underset{CO}{CH}\text{-}CH^3 \text{ ou } A.\underset{O\text{———}}{CH}\text{-}\overset{CH^3\ COOH}{C}\text{-}\underset{CO}{CH^2}.$$

Les oxy-aldéhydes aromatiques exercent une action un peu différente ; ainsi l'aldéhyde salicylique donne, avec l'acide succinique, la *dicoumarine* :



$$2C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH^2.CO^2H\\|\\CH.CO^2H\end{matrix} = 4H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O—CO & CO—O\\ | & |\\ CH{=}C—&C{=}CH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4.$$

La nature dissymétrique de l'acide pyrotartrique empêche que cet acide donne un dérivé analogue à la dicoumarine, et le produit principal de la réaction est l'*acide coumarine-propionique*



$$C^6H^4<\begin{matrix}O-CO\\|\\CH-C-CH(CH^3)CO^2H\end{matrix}.$$

La distillation sèche des acides paraconiques substitués donne : 1° un acide monobasique non saturé, par perte de $CO^2$ ; 2° une lactone isomérique de cet acide non saturé ; 3° un ou plusieurs (pour les acides méthylparaconiques substitués) acides bibasiques non saturés, isomères de l'acide lactonique employé.

I. ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE (1) ET ACIDE SUCCINIQUE (Ign. FRÆNKEL, p. 18 à 42). — *Acide méthylparaconique* $C^6H^8O^4$. — On l'enlève par l'éther au produit de la réaction après sa mise en liberté par HCl. On le purifie par cristallisation dans l'eau, puis dans la benzine. Cette dernière l'abandonne en aiguilles aplaties brillantes, fusibles (après plusieurs fusions) à 83-84°, peu solubles dans la benzine, encore moins dans la ligroïne, qui l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles. Cet acide est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone. Neutralisé à froid, il donne des sels $C^6H^7O^4M'$ ; à chaud il fournit, par contre, les sels bibasiques (*méthylitamalates*) $C^6H^8O^5M^2$, ce qui établit son caractère lactonique. Le *sel de baryum* $(C^6H^7O^4)^2Ba + 3{,}5\ H^2O$ cristallise en fines aiguilles par une forte concentration ; il est insoluble dans l'alcool. Le *sel de calcium* forme des cristaux confus, très solubles, renfermant 2,5 $H^2O$. Le *sel d'argent* $C^6H^7O^4Ag$ cristallise en prismes dans l'eau bouillante. Le *méthylitamalate de baryum* $C^6H^8O^5Ba + 3H^2O$, très soluble, est, après dessiccation, une masse porcelanée ; en présence de son eau-mère, il devient peu à peu cristallin. *Le sel de calcium* ($3H^2O$) est très soluble dans l'eau froide, moins soluble à chaud, et cristallise par évaporation. Le *sel d'argent* $C^6H^8O^5Ag^2$ est un précipité floconneux peu soluble.

Soumis à la distillation sèche (210-220°), l'acide méthylparaconique fournit : 1° de *la valérolactone ;* 2° de l'*acide éthylidène-pro-*

---

(1) D'après la nomenclature proposée par le Congrès de Paris de 1889.

*pionique* $CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2.CO^2H$; 3° et 4° deux acides isomères $C^6H^8O^4$, homologues des acides itaconique et citraconique; 5° de l'acide méthylparaconique inaltéré.

Le produit brut est neutralisé par $CO^3Na^2$ pour isoler la valérolactone, et la solution alcaline est ensuite sursaturée par l'acide sulfurique et agitée avec de l'éther jusqu'à épuisement, pour enlever les acides mis en liberté; ceux-ci restent, après évaporation de l'éther, à l'état d'une huile qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le liquide distillé est neutralisé par la soude, et les sels de sodium, après évaporation, sont décomposés par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; une plus grande quantité d'eau sépare une huile qu'on soumet à la distillation. A 195-197° il passe un produit qui est l'acide éthylidène-propionique brut, qu'on purifie par cristallisation de son sel de baryum (celui-ci est accompagné d'un sel peu soluble, le *méthylcitraconate*). L'*acide éthylidène-propionique* $C^5H^8O^2$ pur distille à 193-194°; c'est une huile odorante ne se concrétant pas à — 15°, soluble dans 10 à 12 parties d'eau, d'où elle est précipitée par le sel marin. Le *sel de baryum* $(C^5H^7O^2)^2Ba$ cristallise par le refroidissement de sa solution concentrée en aiguilles anhydres brillantes.

Le *sel de calcium* $(C^5H^7O^2)^2Ca+H^2O$ forme de grandes lames solubles dans l'eau et dans l'alcool; le *sel d'argent* $C^5H^7O^2Ag$ cristallise par refroidissement en lamelles nacrées. L'acide éthylidène-propionique fixe HBr et $Br^2$ pour donner les *acides* $\gamma$*-bromovalérique* et *dibromovalérique*. Le premier est une huile dense qui, par une ébullition prolongée avec l'eau, est convertie en valérolactone. Le second est une huile *incristallisable* et est donc différent de celui décrit par M. Messerchmidt et résultant de la fixation de $Br^2$ sur l'acide allylacétique (t. **37**, p. 137).

*Acide méthylcitraconique* $C^6H^8O^4$. — Il se sépare, comme on l'a vu plus haut, de l'acide éthylidène-propionique par son sel de baryum peu soluble. Cet isomère de l'acide méthylparaconique est un acide bibasique, soluble dans l'eau, cristallisable en prismes volumineux (en aiguilles dans la benzine ou dans le chloroforme), fusibles à 100-101°; il est distillable avec la vapeur d'eau, comme l'acide citraconique lui-même. Le *sel de baryum* $C^6H^6O^4Ba+4H^2O$ se sépare en fines aiguilles, lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse, même assez étendue, pour se redissoudre par le refroidissement.

Le *sel de calcium* (avec $H^2O$) se sépare de même en lamelles. Le *sel d'argent* $C^6H^6O^4Ag^2$, très peu soluble, cristallise en petites aiguilles.

*Acide méthylitaconique* $C^6H^8O^4$. — Non volatil avec la vapeur d'eau, il se sépare aisément des acides précédents; il est accompagné d'acide méthylparaconique inaltéré, soluble dans le chloroforme, tandis que lui-même y est insoluble. Il cristallise par le refroidissement en prismes peu solubles à froid, fusibles à 166-167°. Le *sel de calcium* $C^6H^6O^4Ca + H^2O$ est plus soluble à froid qu'à chaud, et se sépare, lorsqu'on chauffe sa solution, en lamelles brillantes. Le *sel de baryum* (0,5 $H^2O$) s'obtient en agrégations sphéroïdales très solubles. Le *sel d'argent* est une poudre cristalline.

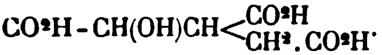
L'acide méthylcitraconique est converti en son isomère l'acide méthylitaconique lorsqu'on le chauffe en tubes scellés à 150°. La transformation inverse a lieu par la distillation sèche de l'acide méthylitaconique, mais avec décomposition notable. L'amalgame de sodium transforme l'acide méthylcitraconique et l'acide méthylitaconique en solutions aqueuses, en *acide éthylsuccinique* $C^6H^{10}O^4$ cristallisable dans l'eau en aiguilles mamelonnées, fusibles à 98-99° (voir Huggenberg, t. **21**, p. 511). L'acide azotique, étendu de 4 volumes d'eau, transforme à l'ébullition l'acide méthylcitraconique en un acide cristallisable dans l'eau bouillante en petits cristaux confus, fusibles à 194-196°, et qui constitue, sans doute, l'*acide méthylmésaconique.*

II. CHLORAL ET ACIDE SUCCINIQUE (H. East MILLER, 43 à 55. — La réaction du chloral est beaucoup plus facile que celle de l'aldéhyde, car elle s'établit d'elle-même, et l'on n'a besoin de chauffer que vers la fin (à 110-120°). Quand le mélange est devenu solide, on traite le produit par l'eau bouillante et on acidule la solution par $SO^4H^2$; après quelques heures, il se dépose des croûtes cristallines dures, qu'on redissout dans l'eau bouillante pour séparer une résine qui accompagne l'acide produit, acide dont la plus grande partie est restée dans les eaux-mères. On épuise les solutions aqueuses par l'éther et on fait cristalliser l'extrait éthéré.

L'*acide trichlorométhylparaconique* ainsi produit $C^6H^5Cl^3O^4$ se sépare de la solution aqueuse chaude sous forme d'une huile, qui se prend peu à peu en une masse radiée; la solution non saturée cristallise par l'addition d'une parcelle cristallisée en fines aiguilles soyeuses. Cet acide fond à 97°; il est extrêmement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, soluble dans la benzine chaude, très peu dans le sulfure de carbone.

Le *sel de calcium* $(C^6H^4Cl^3O^4)^2Ca + 2H^2O$ cristallise dans le vide en prismes vitreux. Le *sel de baryum* (anhydre) est une masse cristalline hygroscopique ; le *sel d'argent* cristallise par refroidissement en fines aiguilles brillantes. La concentration du sel calcique à chaud le transforme, par fixation d'eau, en *trichlorométhyl-*

*thylitamalate* $C^6H^5Cl^3O^5Ca$. Mais en général l'ébullition de l'acide $C^6H^5Cl^3O^4$ avec les bases fournit non les trichlorométhylitamalates, mais des *isocitrates* (par fixation de $3H^2O$ et élimination de $3HCl$). L'*acide isocitrique* diffère de l'acide citrique par la position du groupe OH; d'après son mode de formation, il a pour constitution



$CO^2H-CH(OH)CH<\begin{matrix}CO^2H\\CH^2.CO^2H\end{matrix}$. Séparé de son sel de baryum, il cristallise difficilement et forme une masse jaunâtre, très hygroscopique, insoluble dans l'éther, le chloroforme; il est à remarquer qu'il est mélangé de lactones. Le *sel de baryum*, obtenu en ajoutant 40 grammes d'hydrate de baryum cristallisé à 10 grammes d'acide trichlorométhylparaconique, en solution étendue et bouillante, est une poudre blanche presque insoluble dans l'eau, renfermant $C^6H^5O^7)^2Ba^3+H^2O$. Le sel d'argent est un précipité amorphe, brun clair. L'acide isocitrique est converti en *acide lactonisocitrique* $C^6H^6O^6$ (ou βγ-*butyrolactonedicarbonique*) partiellement dans le vide, complètement à 100°. Neutralisé à froid par par $CO^3Ca$ ou $CO^3Ba$, il donne les *lactonisocitrates*

$$C^6H^4O^6Ca+3H^2O \quad \text{et} \quad C^6H^4O^6Ba.$$

Le premier se dépose en croûtes cristallines, formées de petites aiguilles peu solubles dans l'eau froide; le second est gommeux, et l'alcool le précipite de sa solution aqueuse à l'état amorphe.

*Acide dichlorométhylparaconique* $C^6H^6Cl^2O^4$. — Il a été obtenu par l'action de la poudre de zinc sur l'acide trichloré en solution acétique, puis décomposition par $H^2S$ du sel de zinc laissé par l'évaporation. Soluble dans l'éther, le chloroforme, l'eau, il cristallise dans cette dernière en prismes fusibles à 142°.

L'acide trichlorométhylparaconique se décompose profondément par la distillation (le tiers environ distille sans décomposition).

III. Aldéhyde propylique et acide succinique (Alf. Delisle, p. 56 à 128). — *Acide éthylparaconique* $C^7H^{10}O^4$. — Cet acide cristallise dans l'eau en aiguilles feutrées, grasses au toucher, fusibles à 85°; dans la benzine bouillante, en lamelles soyeuses. Très soluble dans le chloroforme et dans l'éther, moins dans la ligroïne, il est insoluble dans $CS^2$. Neutralisé à froid, il donne les *éthylparaconates* $C^7H^9O^4M'$; neutralisé à l'ébullition, il fournit les sels de l'acide bibasique *éthylitamalique* $C^7H^{12}O^5$. L'*éthylparaconate d'argent* $C^7H^9O^4Ag$ cristallise par refroidissement en belles aiguilles concentriques. Le *sel de calcium* $(C^7H^9O^4)^2Ca+2H^2O$ cristallise par la concentration en aiguilles brillantes; le *sel de baryum* ($3H^2O$) cristallise en prismes. L'*éthylitamalate de cal-*

*cium* $C^7H^{10}O^4Ca + 5H^2O$ est comme le précédent; le sel d'agent $C^7H^{10}O^4Ag^2$ est un précipité amorphe.

La distillation sèche de l'acide éthylparaconique (entre 200 et 300°) fournit la *caprolactone* $C^6H^{10}O^2$ distillant à 220° et un acide monobasique non saturé, isomère de cette lactone, qui s'est trouvé, par une étude comparative, identique avec l'*acide hydrosorbique.*

IV. Aldéhyde butylique et acide succinique (Alb. Schmidt, p. 68 à 86). — *Acide propylparaconique* $C^8H^{12}O^4$. Cet acide, très peu soluble dans l'eau froide, cristallise par le refroidissement en amas arborescents et, par l'évaporation lente ou dans la benzine bouillante, en lamelles concentriques, grasses au toucher; il est très soluble dans le chloroforme, presque insoluble dans le sulfure de carbone. Il fond à 73°,5 et ne distille pas avec la vapeur d'eau.

Le *propylparaconate de calcium* $(C^6H^{11}O^4)^2Ca + 2H^2O$ cristallise par évaporation en mamelons durs et cristallins; le *sel de baryum* n'a pas été obtenu cristallisé; celui *d'argent* $C^6H^{11}O^4Ag$ cristallise en aiguilles par le refroidissement, en aiguilles volumineuses par évaporation. Le *propylitamalate de calcium* $C^8H^{12}O^5Ca + 5H^2O$, obtenu en saturant à chaud l'acide lactonique par un lait de chaux, est moins soluble à chaud qu'à froid. Il cristallise par évaporation dans le vide en un amas d'aiguilles remplissant tout le liquide. Le *sel de baryum* $C^8H^{12}O^5Ba + 2H^2O$ se sépare à l'état d'un précipité grenu lorsqu'on porte à 100° sa solution saturée à froid. Le sel d'argent $C^8H^{12}O^5Ag^2$ est très peu soluble. Soumis à la distillation sèche, l'acide propylparaconique fournit une huile jaunâtre renfermant une petite quantité d'une *heptolactone* $C^7H^{12}O^2$; un acide monobasique non saturé, l'*acide heptylénique* $C^7H^{12}O^2$; un acide bibasique isomère de l'acide propylparaconique, l'*acide propylitaconique.*

L'*acide heptylénique* $C^4H^8 = CH - CH^2 - CO^2H$ est une huile ne se concrétant pas à — 18°, distillant à 226-228° ou avec la vapeur d'eau. Pour l'isoler, on opère à peu près comme pour l'acide éthylidène-propionique.

L'*heptylénate de baryum* $(C^7H^{11}O^2)^2Ba$ cristallise par le refroidissement en lamelles anhydres; le *sel de calcium* (avec $H^2O$) cristallise par évaporation en fines arborescences; il est soluble dans l'alcool. Le *sel d'argent* cristallise en petites aiguilles dans l'eau bouillante. L'*acide γ-bromoheptylique* $C^7H^{13}BrO^2$, obtenu en agitant l'acide heptylénique avec une solution de HBr saturée à 0°, est une huile épaisse, incristallisable à — 17°, se transformant au contact de l'eau en *heptolactone* (*γ-propylbutyrolactone*) $C^7H^{12}O^2$ lentement à froid, rapidement à chaud. Cette lactone est une huile incristallisable, peu soluble dans l'eau, un peu plus légère que l'eau et distillant avec la vapeur d'eau. Les bases la transforment à l'ébullition en *γ-oxyheptylates;* celui de *baryum* $(C^7H^{13}O^3)^2Ba$ cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles microscopiques, groupées en mamelons; il est incristallisable dans l'eau et hygroscopique. Le *sel d'argent* est un précipité caillebotté. L'*acide γ-oxyheptylique* libre est un liquide sirupeux incristallisable, soluble dans l'eau; mais si l'on chauffe cette solution, surtout additionnée de HCl, elle ne tarde pas à abandonner la lactone correspondante; la même transformation s'effectue après quelques jours de dessiccation.

L'*acide propylitaconique* $C^8H^{12}O^4$, peu soluble dans l'eau froide, cristallise par refroidissement en petits prismes brillants; sa solution dans l'éther l'abandonne en prismes volumineux. Il est soluble dans l'alcool, peu dans la benzine, très peu dans le chloroforme. Il fond à 159° et paraît se transformer en anhydride vers 200-210°. Le *sel de baryum* $C^8H^{10}O^4Ba + xH^2O$ se sépare en croûtes cristallines lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse.

V. Aldéhyde isobutylique et acide succinique (Ad. Zanner, p. 86-96). — *Acide isopropylparaconique* $C^8H^{12}O^4$. — Cet acide cristallise dans la benzine bouillante en lamelles blanches fusibles à 68-69°. Il est soluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme. Son *sel de baryum* $(C^8H^{11}O^4)^2Ba + 3H^2O$ cristallise par une forte concentration en tables incolores; le *sel de calcium* $(2H^2O)$ cristallise en aiguilles concentriques. Le *sel d'argent* cristallise par refroidissement en aiguilles blanches.

L'*acide isopropylitamalique* libre se transforme immédiatement en lactone; son *sel de baryum* $C^8H^{12}O^5Ba + 2H^2O$ cristallise par évaporation au bain-marie en petites aiguilles qui se redissolvent par le refroidissement.

Distillé, l'acide isopropylparaconique fournit l'*isoheptolactone* $C^7H^{12}O^2$ et l'*acide isoheptylénique* $(CH^3)^2CH.CH = CH.CH^2.CO^2H$. Ce dernier est une huile incolore, ne se concrétant pas à — 20°, distillant à 217° ou avec la vapeur d'eau. Le *sel de baryum* est en écailles anhydres; le *sel de calcium* $(C^7H^{11}O^2)^2Ca + 1{,}5H^2O$ se dépose au bain-marie en cristaux aiguillés. Le *sel d'argent* cristallise en fines aiguilles. L'acide isoheptylénique fixe HBr, mais l'acide γ-bromo-isoheptylique est très instable et se transforme en isoheptolactone (ou *diméthylvalérolactone*) $C^7H^{12}O^2$, huile incolore, volatile avec la vapeur d'eau, soluble dans 35 parties d'eau froide en donnant une solution neutre qui se trouble à chaud. Les bases la convertissent à l'ébullition en *oxy-isoheptylates*, dont l'acide libre est très instable.

VI. Aldéhyde amylique et acide succinique (Aug. Schneegans, p. 97 à 108). — *Acide isobutylparaconique* $C^9H^{14}O^4$. — Il cristallise de sa solution aqueuse en aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il fond à 124-125° et peut être sublimé en lamelles brillantes. Le *sel d'argent* $C^9H^{13}O^4Ag$ est un précipité blanc très stable. Le *sel de calcium* $(C^9H^{13}O^4)^2Ca + 2H^2O$ est en petites aiguilles solubles dans l'alcool. Le *sel de baryum* ($3H^2O$) cristallise en prismes orthorhombiques (mesures de M. Gehrenbeck) solubles dans l'alcool. La saturation à chaud de l'acide isobutylparaconiqne donne les *isobutylitamalates;* celui de baryum $C^9H^{14}O^5Ba$, insoluble dans l'alcool, se dépose à chaud en flocons amorphes. Le sel de calcium est plus soluble à froid qu'à chaud, presque insoluble dans l'alcool.

L'*acide isoctylénique* $C^8H^{14}O^2$, obtenu par la distillation sèche de l'acide paraconique, est une huile distillant à 231-232° et passant avec la vapeur d'eau, plus légère que l'eau et insoluble. Le *sel d'argent* est floconneux; celui de *baryum*, plus soluble à froid qu'à chaud, n'a pas été obtenu cristallisé. Le *sel de zinc* $(C^8H^{13}O^2)^2Zn$ est un précipité floconneux soluble dans l'alcool.

L'*acide γ-bromo-isoctylique* $C^8H^{15}BrO^2$ est une huile dense se transformant aisément en *isoctolactone* $C^8H^{14}O^2$, liquide incolore très peu soluble dans l'eau froide, plus à chaud, d'une odeur de cumin, distillable avec la vapeur d'eau. La baryte bouillante fournit avec cette lactone le *γ-oxy-isoctylate* $(C^8H^{15}O^3)^2Ba$, sel gommeux peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant.

L'*acide isobutylitaconique* $C^9H^{14}O^4$, formé en même temps que l'acide isoctylénique, est facile à isoler par l'insolubilité de son sel de calcium; remis en liberté de ce sel, il cristallise dans l'eau bouillante en amas concentriques fusibles à 140° avec production d'anhydride.

VII. Aldéhyde amylique et acide pyrotartrique (Fr. Feist), p. 108 à 125. — *Acide méthylisobutylparaconique* $C^{10}H^{16}O^4$. — Cet acide, dont il se forme deux isomères α et β (voir p. 37), est contenu dans le résidu de la distillation avec de l'eau du produit brut de la réaction. Ces deux isomères (α domine) sont très difficiles à séparer, et l'auteur y est à peu près arrivé par dissolution dans l'éther et addition de sulfure de carbone; l'acide α se sépare en petites aiguilles et l'acide β reste entièrement dans le résidu accompagné encore de α. Cet acide α cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse en lamelles nacrées, fusibles à 142°, solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, la benzine chaude, insoluble dans $CS^2$ et dans la ligroïne; la benzine l'abandonne en aiguilles. L'acide β fond déjà à 83°, est très soluble dans la benzine d'où il cristallise par l'évaporation en longs prismes clinorhombiques, incolores (mesures consignées dans l'original).

Le *sel de baryum* α $(C^{10}H^{15}O^4)^2Ba + 2H^2O$ est en petites aiguilles feutrées; le *sel de calcium* ($2H^2O$) est en cristaux confus; le sel d'argent α, extrêmement stable, est soluble et se dépose en cristaux grenus. Le *sel de baryum* β cristallise dans le vide en aiguilles déliées, avec $4H^2O$; le *sel de calcium* β (avec $2H^2O$) est en cristaux plumeux; le *sel d'argent* β est un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante en fondant d'abord.

La saturation à chaud de ces acides α et β fournit les *méthylisobutylitamalates* α et β. Le *sel de baryum* α $C^{10}H^{16}O^5Ba + 2H^2O$ est une poudre blanche plus soluble à froid qu'à chaud; le sel β est anhydre. Les sels de calcium sont insolubles, le sel α renferme $2H^2O$ et le sel β $1H^2O$.

*Distillation de l'acide α.* — Elle donne naissance à un carbure $C^8H^{16}$, l'*isobutylbutylène* distillant à 111°,5-112°,5; à de la *méthylisobutylbutyrolactone* $C^9H^{16}O^2$, en très petite quantité et à l'*acide α-isononylénique* $(CH^3)^2CH.CH^2\text{-}CH{=}CH.CH(CH^3)CO^2H$. Ce dernier est une huile distillant à 235-240°; son sel de calcium cristallise avec $3H^2O$ en faisceaux d'aiguilles brillantes, très solubles, du type clinorhombique.

La distillation de l'acide lactonique β a lieu comme celle de l'acide α. L'*acide β-isononylénique,* qui n'a pu être étudié faute de matière, donne un sel de calcium $(C^9H^{15}O^2)^2Ca + 3H^2O$, cristallisable par l'évaporation en aiguilles peu solubles; son sel d'argent est un précipité floconneux un peu soluble dans l'eau bouillante.

VIII. ŒNANTHOL ET ACIDE SUCCINIQUE. — Réaction déja étudiée (*Bull.*, t. **45**, p. 379).

IX. ŒNANTHOL ET ACIDE PYROTARTRIQUE (Rod. RIECHELMANN, p. 126 à 142. — L'extrait éthéré du produit de la réaction, débarrassé des parties volatiles par un courant de vapeur d'eau, est une huile épaisse qu'on neutralise par $CO^3Na^2$; le liquide alcalin, privé des matières résineuses par un traitement à l'éther, fournit, lorsqu'on le sursature par un acide, une huile jaune qu'on dissout dans le chloroforme; enfin l'extrait chloroformique est redissous dans $CS^2$, et la solution additionnée de ligroïne jusqu'à production d'un trouble. Par le froid, il se dépose à la longue de grandes lames d'*acide α-méthylhexylparaconique* fusible à 101°,5; le résidu de l'évaporation de l'eau-mère ne se concrète alors que par les grands froids de l'hiver. Ce résidu est un mélange impur des acides α et β, qu'on ne peut séparer qu'en les transformant en sels calciques insolubles obtenus à chaud (c'est-à-dire ceux des acides α et β bibasiques non saturés), remettant les acides lactoniques en liberté, les dissolvant dans l'éther absolu, ajoutant de la ligroïne à la solution éthérée jusqu'à ce que celle-ci se trouble, puis abandonnant la solution dans un endroit froid. Après quelques jours, il se sépare des aiguilles de l'acide α et des cristaux cubiques, fusibles à 82-83°, qui constituent l'acide β. Ces acides sont l'un et l'autre très peu solubles dans l'eau froide et dans la ligroïne, très solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme ; le sulfure de carbone dissout très facilement l'acide α, très peu l'acide β. Saturés à froid, ces acides fonctionnent comme monobasiques ; à chaud, comme oxyacides bibasiques non saturés, oxyacides qui sont de nouveau convertis en acides lactoniques par leur mise en liberté. Le *méthylhexylparaconate* α de calcium $(C^{12}H^{19}O^4)^2Ca + 5H^2O$ est soluble dans l'eau et dans l'alcool et cristallise en aiguilles fusibles à 100° dans leur eau de cristallisation ; le *sel de calcium* β, un peu moins soluble, est en aiguilles contenant $2H^2O$. Le *sel de baryum* α (avec $3H^2O$) cristallise en aiguilles soyeuses très solubles dans l'eau, encore plus dans l'alcool ; le *sel de baryum* β cristallise en prismes brillants, courts, avec $3H^2O$. Le *sel d'argent* α cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles incolores ; le sel β, en grains cristallins (ou en aiguilles dans l'alcool faible).

Les sels α de Pb, Cu, Hg ($Fe^2$) sont des précipités insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther.

*α-Méthylhexylitamalates.* — Le *sel de calcium* est une poudre légère (avec $2H^2O$), très peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther. Le *sel de baryum* ($2H^2O$) est très peu soluble dans l'eau, à froid et à chaud. Le *sel d'argent* est très altérable.

*β-Méthylhexylitamalates.* — Le *sel de calcium* est anhydre, soluble dans 1400 parties d'eau bouillante ; le sel de baryum est amorphe, anhydre et très peu soluble.

*Distillation de l'acide α-méthylhexylparaconique.* — Les produits sont, outre de l'œnanthol et l'*hexylbutylène* $C^{10}H^{20}$ distillant à 160°, de l'acide lactonique inaltéré et de l'acide pyrotartrique. La décomposition a donc lieu, d'une part, d'après l'équation $C^{12}H^{20}O^4 = C^{10}H^{20} + 2CO^2$, d'autre part en aldéhyde primitive et acide ou plutôt anhydride pyrotartrique.

La distillation de l'acide β n'a pu être étudiée faute de matière.

X. Acide phénylparaconique. — Cet acide fond, d'après M. Jayne (*Bull.*, t. **40**, p. 129), à 99° ; mais après dessiccation à 100°, ce point de fusion s'élève à 109°. Ces données doivent être rectifiées : l'acide tout à fait pur fond après dessiccation à 121° ; mais, refroidi après fusion dans un tube capillaire, il fond de nouveau lorsqu'on le chauffe à 106° ; si on y projette alors une parcelle d'acide solide, il se concrète de nouveau pour ne fondre ensuite qu'à 121°.

XI. ALDÉHYDE BENZYLIQUE ET ACIDE PYROTARTRIQUE (L. LIEBMANN, p. 257 à 275). — *Acides méthylphénylparaconiques* $\alpha$ et $\beta$ $C^{12}H^{12}O^4$. — L'un de ces acides a été déjà obtenu par M. Penfield (*Bull.* t. 40, p. 130) ; c'est l'acide $\alpha$, fusible à 177°. L'acide $\beta$ qui l'accompagne est moins soluble dans l'eau et plus soluble dans l'alcool aqueux, et peut en être séparé par des cristallisations fractionnées. Les cristaux d'acide $\alpha$ appartiennent au type clinorhombique ($\beta = 65°26'$) et offrent les faces de l'octaèdre. L'acide $\beta$ appartient au même type, mais avec une forme tabulaire ($\beta = 82°15'$) ; il fond à 124°,5.

Le *méthylphénylparaconate* $\alpha$ *de baryum* $(C^{12}H^{11}O^4)^2Ba + H^2O$ est assez soluble et cristallise facilement, ainsi que le *sel de calcium ;* le sel d'argent a été décrit par M. Penfield, qui a également fait connaître les $\alpha$-*méthylphénylitamalates.*

$\beta$-*Méthylphénylparaconates.* — Le *sel de baryum* se dépose en cristaux brillants, anhydres ; le *sel de calcium*, avec $2H^2O$, est en petites aiguilles blanches, solubles ; le sel d'argent se dépose par le refroidissement en petits cristaux durs.

$\beta$-*Méthylphénylitamalates.* — Le sel de Ba est en lamelles anhydres, assez solubles ; le *sel de calcium* $C^{12}H^{12}O^5Ca + H^2O$ est en cristaux aciculaires. Le *sel d'argent* $C^{12}H^{12}O^5Ag^2$ est un peu soluble, mais amorphe.

L'acide $\alpha$-méthylphénylparaconique ne fixe pas l'acide bromhydrique ; l'indication de M. Penfield à ce sujet s'applique à l'acide $\beta$.

Le produit d'addition $C^{12}H^{13}BrO^4$ est décomposé avec régénération partielle de l'acide lactonique et production d'*acide* $\beta$-*méthylphénylisocrotonique* (voir plus loin).

*Distillation de l'acide* $\alpha$-*méthylphénylparaconique.* — Outre le phénylbutylène signalé par Penfield, et qui est le produit principal, il se produit un acide non saturé, volatil avec la vapeur d'eau, l'acide $\alpha$-*méthylphénylisocrotonique* $C^6H^5.CH{=}CH{-}CH(CH^3)CO^2H$, ainsi qu'une lactone et du *méthylnaphtol* fusible à 89°. Cet acide non saturé cristallise dans l'eau en lames dentelées, fusibles à 110°,5, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone ; son *sel de baryum* $(C^{11}H^{11}O^2)^2Ba + H^2O$, très soluble, cristallise en aiguilles.

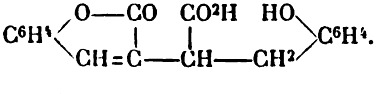
La distillation de l'acide β-lactonique fournit, comme produit principal, un *phénylbutylène* distillant à 181° (4° plus haut que celui dérivé de l'acide α), de l'acide β-méthylphénylisocrotonique, et un méthylnaphtol, ainsi qu'un peu d'une lactone et d'aldéhyde benzylique.

*Acide β-méthylphénylisocrotonique* $C^6H^5.CH{=}C.CH^3.CH^2.CO^2H$. — Il est peu soluble dans l'eau, d'où il cristallise en tables minces fusibles à 112-113° ou sous l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. Son sel de baryum cristallise en fines aiguilles anhydres. Cet acide se combine à HBr en solution saturée à 0° en donnant un *acide phénylbromo-isovalérique* incristallisable qui se dédouble sous l'influence de $CO^3Na^2$ en donnant la *phénylisovalérolactone* $C^{11}H^{12}O^2$, qui n'a pu être obtenue solide et qui, traitée par la baryte bouillante, donne le *phényloxyisovalérate* $(C^{11}H^{13}O^3)^2Ba$, sel sirupeux incristallisable.

Le β-*méthyl-α-naphtol* cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles blanches fusibles à 92°; sa solution donne avec le chlorure de chaux un précipité d'un beau vert devenant rapidement jaune.

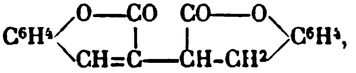
XII. ALDÉHYDE SALICYLIQUE ET ACIDE SUCCINIQUE (Gibson DYSON, p. 275 à 284). — *Dicoumarine* $C^{18}H^{10}O^4$. — Il a été indiqué, au commencement de ce mémoire, le mécanisme de cette réaction. La dicoumarine est un corps très stable, fusible au delà de 330°. Elle ne se dissout avec quelque facilité que dans l'acide acétique bouillant. Elle est inattaquée par les alcalis à froid et donne de l'acide salicylique par fusion avec la potasse.

Elle se dissout à la longue dans la soude bouillante et est reprécipitée par HCl; néanmoins, si la neutralisation a lieu dans un mélange réfrigérant, le précipité solide est soluble dans $CO^3Na^2$, mais se transforme de nouveau rapidement en dicoumarine. La solution alcaline étant étendue d'eau et traitée par l'amalgame de sodium, fournit ensuite un précipité soluble dans $CO^3Na^2$ et stable, qui constitue l'*acide hydrodicoumarique* $C^{18}H^{14}O^5$, soit



$$C^6H^4\Big\langle\begin{array}{l}O\!-\!CO\quad CO^2H\quad HO\\ \qquad\ |\qquad\ \ |\\ CH{=}C\!-\!CH\!-\!CH^2\end{array}\Big\rangle C^6H^4.$$

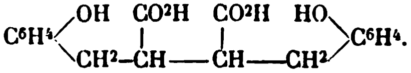
Il ne se dissout aisément que dans l'alcool, d'où il cristallise en aiguilles; mais il doit être purifié en passant par son sel de baryum. Chauffé à 130°, il se dédouble en eau et hydrodicoumarine. Le *sel de baryum* $(C^{18}H^{13}O^5)^2Ba + xH^2O$, peu soluble à froid, cristallise par le refroidissement en cristaux efflorescents. Le *sel d'argent* est un précipité cristallin. L'*hydrodicoumarine*



est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; elle fond à 256°, puis se sublime en aiguilles; les alcalis ne la dissolvent qu'à chaud, en donnant des hydrodicoumarates. L'acide hydrodicoumarique fixe 1 molécule $Br^2$, mais le produit d'addition est instable et se décompose par la dessiccation en HBr et *bromohydrodicoumarine* $C^{18}H^{11}BrO^4$, cristallisable dans l'acide acétique bouillant.

*Acide tétrahydrodicoumarique*

$C^{18}H^{18}O^6$ ou

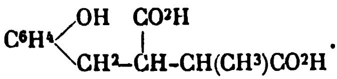


C'est le produit final de l'action de l'amalgame de sodium en excès sur la dicoumarine dissoute dans la soude. Précipité par HCl et purifié en passant par le sel de calcium, il cristallise, de préférence dans l'acide acétique étendu, en cristaux incolores, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Son *sel de calcium* $C^{18}H^{14}O^6Ca + 6H^2O$ cristallise de sa solution concentrée chaude en groupes radiés d'aiguilles. L'acide libre est converti à 100° en *tétrahydrodicoumarine* $C^{18}H^{14}O^4$, qui cristallise dans le chloroforme en aiguilles fusibles à 222-224° et sublimables; ses vapeurs ont l'odeur de la coumarine. L'acide tétrahydrodicoumarique offre la composition et une partie des propriétés de l'*acide hydrodicoumarique* de Zwenger; il parait néanmoins différent.

XIII. ALDÉHYDE SALICYLIQUE ET ACIDE PYROTARTRIQUE (H.-C. BROWN, p. 285 à 292). — *Acide coumarinepropionique* $C^{12}H^{10}O^4$. — La solution alcaline du produit brut, débarrassée par la vapeur d'eau des produits volatils, donne par neutralisation une huile acide, pâteuse après dissolution dans l'éther. Reprise de nouveau par l'éther, elle fournit des cristaux peu solubles de l'*acide coumarinepropionique*, tandis qu'il reste en dissolution l'*acide oxyphénylméthylisocrotonique*. Le premier de ces acides cristallise dans l'eau bouillante en lamelles incolores fusibles à 171°, solubles dans le chloroforme, peu dans l'éther. Il est monobasique, et son sel de baryum $(C^{12}H^9O^4)^2Ba + 3H^2O$, préparé à chaud, cristallise facilement. Le *sel de calcium* (avec $5H^2O$) est cristallin et soluble; le *sel d'argent* $C^{12}H^9O^4Ag$ est un précipité assez soluble dans l'eau. L'acide coumarinepropionique se dédouble par la distillation en $CO^2$ et *éthylcoumarine*, identique avec celle décrite par M. Perkin.

*Acide o.-oxyphényldiméthylsuccinique*

$C^{12}H^{14}O^{5}$ ou



$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} OH \\ CH^{2}-\overset{CO^{2}H}{\overset{|}{C}}H-CH(CH^{3})CO^{2}H \end{matrix}\right. .$$

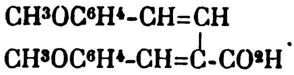
Il se forme par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide coumarinepropionique. Il est soluble dans l'eau et cristallise bien ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu dans la benzine. Il fond à 145-150°, mais en se transformant en anhydride, masse amorphe qui régénère facilement l'acide par son ébullition avec l'eau. Les sels de Ca et de Ba sont amorphes et solubles.

L'*acide o.-oxyphénylméthylisocrotonique* $C^{11}H^{12}O^{3}$, qui accompagne l'acide coumarinepropionique, ne cristallise que difficilement dans l'éther, mais dans le sulfure de carbone ou la benzine avec addition de ligroïne. Il se présente en grandes lames brillantes, fusibles à 73°. Arrosé d'eau, il se liquéfie, mais sans se dissoudre. Le *sel de baryum* $(C^{11}H^{11}O^{3})^{2}Ba+4H^{2}O$ cristallise en aiguilles concentriques peu solubles. Le *sel de calcium* est, par contre, très soluble dans l'eau et dans l'alcool et incristallisable.

XIV. Aldéhyde anisique et acide succinique (J. Politis, p. 293 à 309). — Le produit de la réaction est traité par l'eau et $CO^{3}Na^{2}$, puis épuisé par l'éther ; la solution alcaline, séparée d'une masse poisseuse renfermant le *dianisyltétrylène* décrit plus loin, donne par neutralisation un précipité formé de deux acides, l'un soluble dans l'eau bouillante, l'*acide anisylisocrotonique*, l'autre insoluble, l'acide *dianisylpentolique.*

L'*acide anisylisocrotonique* $CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CH=CH-CH^{2}-CO^{2}H$ cristallise par le refroidissement ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, et fond à 106°,5 ; il est donc isomère avec l'*acide p.-méthyloxyphénylcrotonique* de Perkin. Le *sel de baryum* $(C^{11}H^{11}O^{3})^{2}Ba+3H^{2}O$ est en lamelles peu solubles ; le *sel de calcium* (avec $2H^{2}O$), encore moins soluble, cristallise en longues aiguilles ; le *sel d'argent* $C^{11}H^{11}O^{3}Ag$ est peu soluble dans l'eau bouillante. Cet acide se dissout dans l'acide bromhydrique saturé à 0°, mais le produit formé paraît très instable. Délayé dans le sulfure de carbone à 0° et traité par $Br^{2}$, il se transforme en une poudre cristalline qui est évidemment l'*acide anisyldibromobutyrique* $C^{11}H^{12}Br^{2}O^{3}$ ; mais celui-ci est très instable et se dédouble en HBr et *anisylbromobutyrolactone* $C^{11}H^{11}BrO^{3}$, cristallisable dans l'acide acétique en lamelles clinorhombiques fusibles à 118°,5. Son hydrogénation par l'amalgame de sodium la convertit en *anisylbutyrolactone* $C^{11}H^{12}O^{3}$, qui cristallise dans l'eau bouillante ou dans l'éther additionné de ligroïne en lamelles fusibles à 53°,5, insoluble dans les carbonates alcalins et donnant avec les bases des *anisyloxybutyrates*. Celui de baryum est amorphe, assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'oxyacide libre est relativement stable.

*Acide dianisylpentolique* $C^{19}H^{18}O^{4}$ ou

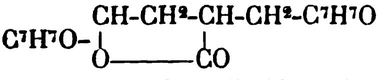


$$\begin{array}{l} CH^{3}OC^{6}H^{4}\text{-}CH{=}CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^{3}OC^{6}H^{4}\text{-}CH{=}C\text{-}CO^{2}H \end{array}.$$

— Il cristallise de sa solution acétique bouillante en longues aiguilles *jaunes*, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il fond à 160°, puis se décompose. Il résulte de l'action de 2 molécules d'aldéhyde anisique sur 1 d'acide succinique, avec élimination de $2H^{2}O$ et de $CO^{2}$. Le *sel de baryum* $(C^{19}H^{17}O^{4})^{2}Ba + 2H^{2}O$ est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool aqueux bouillant, d'où il cristallise en lames soyeuses blanches, devenant jaunes en se déshydratant. Le sel de calcium ressemble au précédent et renferme $3H^{2}O$. Le sel d'argent est un précipité jaune clair. La fixation de HBr et de $Br^{2}$ n'a pas conduit à des résultats bien nets.

*Acide dianisylpentylénique* $C^{19}H^{20}O^{4}$. — Il se produit par l'action de l'amalgame de sodium sur la dissolution alcaline de l'acide pentolique. Il est soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool, très peu dans l'eau. Il cristallise en aiguilles incolores fusibles à 111° : cristallisé dans la benzine, il renferme 1 molécule de $C^{6}H^{6}$ (petits prismes brillants). Le *sel de calcium* $(C^{19}H^{19}O^{4})^{2}Ba + 2H^{2}O$ est un précipité floconneux, soluble dans l'alcool bouillant.

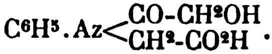
Une hydrogénation plus complète n'a pas conduit à l'acide dianisylvalérique ; l'action du brome fournit l'*acide dianisyledibromovalérique* $C^{19}H^{20}Br^{2}O^{4}$ ; mais celui-ci se décompose lorsqu'on cherche à le faire cristalliser dans le chloroforme en perdant HBr et donnant l'acide bromé $C^{19}H^{19}BrO^{4}$, cristallisable dans l'acide acétique en fines aiguilles qui fondent à 136° et qui sont insolubles à froid dans les carbonates alcalins : c'est la *dianisylbromopentalactone* qu'on peut transformer en *dianisylpentalactone* $C^{19}H^{20}O^{4}$ par l'action de l'amalgame de sodium. Cette lactone



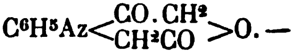
$$\begin{array}{l} \qquad\quad\; CH\text{-}CH^{2}\text{-}CH\text{-}CH^{2}\text{-}C^{7}H^{7}O \\ C^{7}H^{7}O\text{-}|\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; O\text{———}CO \end{array}$$

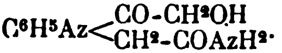
est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu dans l'acide acétique, qui l'abandonne en prismes épais, fusibles à 83°. L'*oxyacide* correspondant est assez stable et cristallise dans l'éther ; son sel de baryum est gommeux.

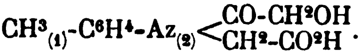
*Dianisyltétrylène* $C^{7}H^{7}O\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}C^{7}H^{7}O$. — Il est retiré du produit brut, mentionné au début de ce chapitre. Il est presque insoluble dans l'alcool, l'éther, un peu dans l'acide acétique, le chloroforme, la benzine chaude, et se dépose de cette dernière en cristaux fluorescents. Il commence à fondre à 225°, mais ne fond complètement qu'à 235-238°. Il donne un *tétrabromure* $C^{18}H^{18}Br^4O^2$, qui cristallise seul et qui perd HBr lorsqu'on fait bouillir sa solution chloroformique. ED. W.

**Sur quelques lactones dérivées des glycocolles; P. W. ABENIUS** [*Journ. für prakt. Chem.* (2), t. **40**, p. 498-505]. — *Glycolylphénylglycocolle*  $C^6H^5.Az{<}\begin{smallmatrix}CO\text{-}CH^2OH\\ CH^2\text{-}CO^2H\end{smallmatrix}$. — On fait bouillir le chloracétylphénylglycocolle avec un excès de soude concentrée, puis on acidule par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther, ou mieux par le chloroforme. Belles lamelles rhombiques, fusibles à 127-128°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther et dans la benzine.

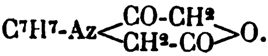
Le *sel de calcium* $(C^{10}H^{10}AzO^4)^2Ca+6H^2O$ forme de beaux cristaux en barbes de plumes. Le *sel de baryum* $(C^{10}H^{10}AzO^4)^2Ba+7H^2O$ est en larges prismes qui se déshydratent à 130°. Les sels alcalins et le sel d'argent sont très solubles.

*Anhydroglycolylphénylglycocolle*  $C^6H^5Az{<}\begin{smallmatrix}CO.CH^2\\ CH^2CO\end{smallmatrix}{>}O$. — On chauffe le précédent à 160°, et on fait recristalliser dans l'alcool. Longues aiguilles soyeuses, fusibles à 169°.

*Glycolylphénylamido-acétamide*  $C^6H^5Az{<}\begin{smallmatrix}CO\text{-}CH^2OH\\ CH^2\text{-}COAzH^2\end{smallmatrix}$. — On l'obtient par l'action du gaz ammoniac sur une solution alcoolique de la lactone précédente. Lamelles brillantes, fusibles à 128-129°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans la benzine.

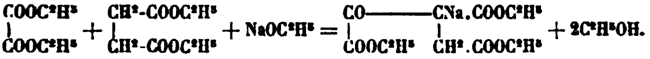
*Glycolyl-o.-crésylglycocolle*  $CH^3_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}Az_{(2)}{<}\begin{smallmatrix}CO\text{-}CH^2OH\\ CH^2\text{-}CO^2H\end{smallmatrix}$. — Même préparation que pour son homologue inférieur. Longues aiguilles blanches, fusibles à 143-144°, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme.

Le *sel de potassium* $C^{11}H^{12}AzO^4K+H^2O$ cristallise en lamelles rhombiques. Le *sel d'argent* $C^{11}H^{12}AzO^4Ag$ est en longues aiguilles peu solubles dans l'eau. Le *sel de baryum* $(C^{11}H^{12}AzO^4)^2Ba+7H^2O$ forme des prismes ou des lamelles hexagonales.

*Anhydroglycolyl-o.-crésylglycocolle*  $C^7H^7\text{-}Az{<}\begin{smallmatrix}CO\text{-}CH^2\\ CH^2\text{-}CO\end{smallmatrix}{>}O$. — Même préparation que pour l'homologue inférieur. Prismes fusibles à 108-109°.

*Glycolyl-o.-crésylamido-acétamide* $C^7H^7Az<\begin{matrix}CO\text{-}CH^2OH\\ CH^2\text{-}COAzH^2\end{matrix}$. — Même préparation que plus haut. Lamelles rhombiques fusibles à 152°. AD. F.

**Sur l'éther oxalosuccinique ; W. WISLICENUS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 885). — *Préparation.* — On commence par préparer avec 15 grammes de sodium de l'éthylate de sodium débarrassé d'alcool, qu'on additionne d'éther parfaitement anhydre. Puis on ajoute peu à peu 100 grammes d'oxalate d'éthyle; l'éthylate de sodium se dissout en se combinant avec l'éther oxalique. On ajoute ensuite 119 grammes de succinate d'éthyle, et on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques jours. Il se forme une combinaison sodée de l'éther oxalosuccinique, suivant l'équation :



$$\begin{matrix}COOC^2H^5\\ |\\ COOC^2H^5\end{matrix} + \begin{matrix}CH^2\text{-}COOC^2H^5\\ |\\ CH^2\text{-}COOC^2H^5\end{matrix} + NaOC^2H^5 = \begin{matrix}CO & \text{———} & CNa.COOC^2H^5\\ | & & |\\ COOC^2H^5 & & CH^2.COOC^2H^5\end{matrix} + 2C^2H^5OH.$$

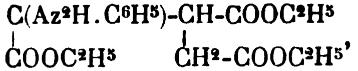
On agite le produit de la réaction avec de l'eau en le refroidissant, et on sépare la couche éthérée qui renferme du succinate d'éthyle. Le liquide aqueux, traité par un acide, fournit une huile qu'on sépare au moyen de l'éther. Cette huile, légèrement colorée en jaune, dont on obtient environ 150 grammes, ne peut être distillée, même dans le vide, sans se décomposer.

Pour purifier l'éther oxalosuccinique, on prépare sa combinaison potassique en traitant sa solution éthérée, d'abord par une petite quantité de carbonate de potassium pur, qui détermine la formation d'un précipité floconneux qu'on sépare par filtration, puis par une quantité plus considérable du même sel en poudre. On obtient une masse blanche cristalline, soluble dans l'eau et l'alcool; cette combinaison potassique ne peut être purifiée par cristallisation. Les acides en séparent l'éther oxalosuccinique à un état de pureté suffisant pour qu'on puisse le distiller dans le vide. Il bout à 155-156° sous la pression de 16 à 18 millimètres; c'est une huile incolore, douée d'une faible odeur éthérée. Il est insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther, soluble dans la potasse; sa solution alcoolique est colorée en rouge foncé par le chlorure ferrique.

*Produits de décomposition de l'éther oxalosuccinique.* — Lorsqu'on chauffe, même faiblement, l'éther oxalosuccinique en solution étendue, il se décompose en alcool, acide succinique et acide oxalique. Il se décompose également lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu ou qu'on le chauffe avec de l'eau à 180°.

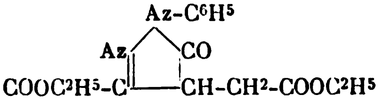
Les produits de la réaction n'ont pas pu être suffisamment purifiés.

*Action de la phénylhydrazine.* — La phénylhydrazine donne avec l'éther oxalosuccinique une combinaison dont la solution sulfurique fournit une coloration violet foncé avec le chlorure ferrique. Cette combinaison, hydrazone de l'éther oxalosuccinique,



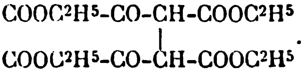
$$\begin{array}{ll}\mathrm{C(Az^2H.C^6H^5)} & \mathrm{-CH-COOC^2H^5}\\ | & |\\ \mathrm{COOC^2H^5} & \mathrm{CH^2-COOC^2H^5}\end{array},$$

perd de l'alcool lorsqu'on la chauffe à 150-170° ou qu'on la fait bouillir avec de l'acide acétique. Le produit de la réaction est très probablement un dérivé pyrazolique de la constitution suivante :



Ce corps cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles, fusibles à 128-130°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, la potasse, l'acide chlorhydrique fumant. Sa solution alcoolique est colorée en violet peu intense par le chlorure ferrique. La potasse alcoolique le transforme en un acide $C^{12}H^{10}Az^2O^5$, qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles incolores renfermant 1 molécule d'eau qu'elles perdent à 125°, fusibles à 228-229°, solubles dans l'éther et la benzine. La solution aqueuse est colorée en violet foncé par le chlorure ferrique.

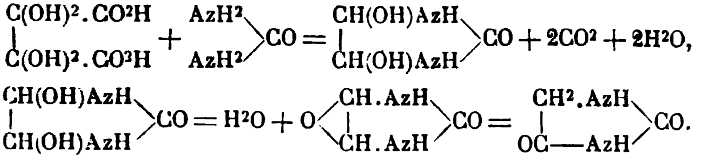
L'auteur a réussi à combiner 2 molécules d'éther oxalique avec 1 molécule d'éther succinique. Il espérait obtenir l'éther dioxalosuccinique



$$\begin{array}{c}\mathrm{COOC^2H^5-CO-CH-COOC^2H^5}\\ |\\ \mathrm{COOC^2H^5-CO-CH-COOC^2H^5}\end{array}.$$

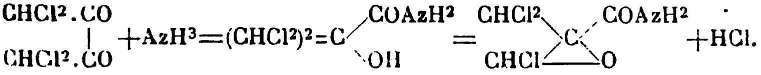
Il se forme un corps répondant à la formule $C^{14}H^{16}O^9$, c'est-à-dire renfermant 1 molécule d'alcool de moins. Ce corps fond à 89-90°; sa solution alcoolique se colore en rouge par le chlorure ferrique. Les acides qui en dérivent par saponification ont des propriétés réductrices remarquables, qui semblent les rapprocher des dérivés de l'éther diacétylsuccinique obtenus récemment par Knorr (*Bull.*, III° série, t. **1**, p. 808). A. FB.

**Nouveau mode de formation de l'hydantoïne; R. ANSCHÜTZ** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **254**, p. 258). — L'auteur espérait obtenir l'acide urique par l'action de l'urée sur l'acide carboxytartronique, ou dioxytartrique, mais le produit de la réaction fut l'hydantoïne $C^3H^4Az^2O^2$. Lorsqu'on fait une bouillie de 10 grammes de dioxytartrate de sodium et de 5 grammes d'urée avec 12 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 25 0/0, il se produit bientôt un dégagement de $CO^2$ et le sédiment pulvérulent fait place à une croûte cristalline d'hydantoïne. L'auteur représente sa formation par les équations successives :



ED. W.

**Action de l'ammoniaque et de l'éthylène-diamine sur le tétrachlorodiacétyle; S. LÉVY** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **254**, p. 374). — Le composé, fusible à 127°, que MM. Lévy et Witte [(3) t. **8**, p. 737] ont obtenu par l'action de $AzH^3$ sur le tétrachlorodiacétyle et qu'ils ont envisagé comme l'*amidotrichlorodiacétyle*, est *identique* avec l'*amide* de l'*acide trichloroxypropylènecarbonique* de Lévy et Churchod (*loc. cit.*, p. 740). Il a donc dû se produire une transposition moléculaire correspondant à la transformation du benzile $(C^6H^5CO)^2$ en acide benzilique $(C^6H^5)^2C(OH)CO^2H$, et sa formation s'explique par les équations :



ED. W.

**Sur l'acide dioxystéarique obtenu par l'oxydation de l'acide oléique au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline; O. SPIRIDONOFF** [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **40**, p. 243-252]. — L'acide dioxystéarique, qui prend naissance lorsqu'on oxyde l'acide oléique par le permanganate de potassium en solution alcaline, est soluble dans l'alcool et dans l'éther. 100 grammes d'une solution alcoolique (à 99°,5), saturée à 19°, renferment 0,59 d'acide ; 100 grammes d'une solution dans l'éther absolu, saturée à 18°, en contiennent 0,19.

L'*éther éthylique* $C^{18}H^{35}O^4(C^2H^5)$, préparé par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide, cristallise en lamelles brillantes, qui fondent à 98,8-100° et se solidifient par refroidissement à 98-97°. 100 grammes d'une solution alcoolique saturée à 16° en renferment 4,58 ; à 18°, 4,72. 100 grammes d'une solution éthérée saturée à 18° en contiennent 1,75.

L'*éther méthylique* $C^{18}H^{35}O^{4}(CH^{3})$ fond à 105-106°,5 et se solidifie à 104°. 100 grammes d'une solution alcoolique saturée à 18°,5 en contiennent 3,34 ; 100 grammes d'une solution éthérée saturée à 19° en contiennent 1,03.

Le *dérivé diacétylé* $C^{18}H^{34}(OC^{2}H^{3}O)^{2}O^{2}$ est un sirop incolore, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'oxydation de l'acide dioxystéarique par le permanganate en solution alcaline fournit, comme produits principaux, les acides caprylique, subérique et azélaïque. AD. F.

**Sur la synthèse de la cyaphénine; F. KRAFFT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1759). — L'auteur a fait répéter par M. C. E. Coates la synthèse de la cyaphénine au moyen du chlorure cyanurique, de l'iodobenzine et du sodium. Dans les portions bouillant à 280-290° sous une pression de 15 millimètres, il a trouvé la cyaphénine, fondant à 233° ; le produit principal de la réaction passe à une température plus basse ; il fond à 136° et bout à 236-237° sous une pression de 15 millimètres. Il a pour formule $(CAz)^{3}(C^{6}H^{5})^{2}Cl$. L. BV.

**Préparation de l'acide hydroflavéique (Flaveanwasserstoff); R. ANSCHÜTZ** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **254**, p. 262). — Ce composé, découvert par Gay-Lussac, se produit par l'union du cyanogène avec l'hydrogène sulfuré, mais n'a pas encore été obtenu pur. L'auteur l'a préparé à cet état en faisant arriver simultanément dans un ballon de l'hydrogène sulfuré et du cyanogène en excès, en présence d'alcool. La paroi du ballon se recouvre de cristaux jaunes, qui finissent par devenir presque noirs. On traite le produit brut par le chloroforme bouillant, dans lequel les produits de décomposition sont insolubles, ainsi que l'acide hydrorubéique. L'acide hydroflavéique cristallise par le refroidissement de la solution. Il est en aiguilles aplaties jaunes, brunissant à 80° et fondant avec effervescence à 87-90°. Il a pour composition $C^{2}Az^{2}H^{2}S$. ED. W.

**Sur les combinaisons du raffinose avec les bases; K. BEYTHIEN et B. TOLLENS** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **255**, p. 195-213). — Les auteurs ont signalé ces combinaisons dans une note préalable. Le *raffinosate de strontiane* se prépare comme le sucrate, mais plus difficilement, parce qu'il se sépare à l'état gélatineux. Mais il devient pulvérulent et facile à filtrer, lorsqu'on le chauffe quelques heures dans un bain d'eau salée bouillant ou par l'addition d'alcool. Insoluble dans l'alcool et dans l'éther, il se gélatinise avec l'eau, puis s'y dissout. Séché sur l'acide sulfurique, il renferme $C^{18}H^{32}O^{16}.2SrO + H^2O$, mais est anhydre à 80° ; à 100°, il devient jaunâtre. Les auteurs n'ont pu obtenir un raffinosate de strontiane, renfermant soit 1, soit 3 molécules SrO. Lorsqu'on remet le raffinose en liberté par $CO^2$, il paraît éprouver une inversion, et son pouvoir rotatoire est plus faible.

*Raffinosate de baryum.* — On ne l'obtient que par l'addition d'alcool. En ajoutant 1 molécule de raffinose à 2 molécules de baryte (cristaux dissous dans 20 fois leur poids d'eau) additionnée d'alcool, il se sépare une masse poisseuse mais qui, débarrassée de son eau-mère, devient dure et friable. C'est le *raffinosate monobarytique* $C^{18}H^{32}O^{16}.BaO$. Pour obtenir la combinaison *dibarytique*, il faut employer au moins 3 molécules de baryte.

Le *raffinosate de calcium* se prépare comme le sucrate. Il se sépare sous l'influence de la chaleur; lavé à l'alcool faible, à l'alcool absolu, puis à l'éther, il constitue une poudre blanche. C'est le *raffinosate tricalcique* $C^{18}H^{32}O^{16}3CaO + 2H^2O$ (anhydre à 100°). — Le *raffinosate triplombique* a été préparé en ajoutant du sous-acétate de plomb ammoniacal à une solution aqueuse de raffinose; c'est un empois difficile à filtrer, mais qui devient pulvérulent par un traitement à l'alcool et à l'éther. Ce précipité se forme à chaud dans des solutions très étendues de raffinose, mais en l'absence de saccharose.

*Raffinosates de sodium* (1). — Les auteurs les ont préparés en faisant agir 1 à 4 atomes de sodium, à l'état d'alcoolate, sur 1 molécule de raffinose (en opérant sur $5^{gr}$ dissous dans $10^{cc}$ d'eau). La combinaison se sépare à l'état poisseux et il faut plusieurs dissolutions dans l'eau, précipitation par l'alcool et traitement par l'éther pour l'obtenir pulvérulente. Avec 1 molécule d'alcoolate de sodium, on obtient le *raffinosate monosodique* $C^{18}H^{31}NaO^{16}$; avec 2 à 4 molécules, on obtient toujours le *raffinosate disodique* $C^{18}H^{31}NaO^{16}.NaOH$. L'étude de ces combinaisons met hors de doute pour le raffinose la formule $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$ [*Bull.*, t. **46**, p. 522 (où l'on avait admis à tort l'identité du raffinose avec le mélitose) et t. **50**, p. 304]. ED. W.

**Action de la phénylhydrazine sur le raffinose interverti ; K. BEYTHIEN** et **B. TOLLENS** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **255**, p. 214). — Le raffinose éprouve, sous l'influence des acides, une inversion partielle si l'action est de courte durée, complète (avec formation surtout de lévulose et de dextrose), lorsqu'elle se prolonge; dans ce cas, le pouvoir rotatoire baisse de 20°. En traitant le raffinose, partiellement interverti par le double de son poids de phénylhydrazine et 4 parties d'acide acétique, au bain-marie, il se produit une *osazone* $C^{18}H^{22}Az^4O^4$ dont le point de fusion, 202-206°, est celui de la lévulosazone et de la dextrosazone. Le glucose, formé par inversion partielle est donc le lévulose ou le dextrose et non le galactose, dont l'osazone fond à 193°; en outre, le pouvoir rotatoire montre que ce doit être le lévulose.

---

(1) Déjà étudiés par MM. Rischbieth et Tollens, *Annalen*, t. **232**, p. 182.

Dans une note suivante (p. 217), les auteurs font remarquer que l'observation du point de fusion des osazones est incertain et peut varier de 20° suivant qu'on chauffe rapidement ou lentement. M. Maquenne a déjà attiré l'attention sur ce fait (*Conf. de la Soc. chim.* 1887 à 1888, p. 222). ED. W.

**Formation de l'acide lactique par le raffinose et le saccharose à l'aide des bases; K. BEYTHIEN, E. PARCUS et B. TOLLENS** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **255**, p. 222 à 228). — Le *raffinose* a été maintenu à l'ébullition pendant plusieurs jours avec un excès de strontiane; après sursaturation ultérieure par l'acide sulfurique, le liquide acide filtré a été épuisé par l'éther qui, par l'évaporation, a laissé un sirop épais, qui a été caractérisé comme *acide lactique* par l'examen et l'analyse du sel de zinc. Une grande partie du raffinose a été retrouvée inaltérée. Le *saccharose* s'est comporté de même avec la strontiane, ainsi qu'avec la chaux. Ainsi 50 grammes de sucre de canne, maintenu en ébullition pendant quarante-huit heures avec 1 litre d'eau et un lait de chaux (50gr de chaux) ont donné 4 grammes de lactate de zinc (soit 2gr,4 d'acide lactique). Les auteurs ont recherché si, dans cette dernière action, il se forme du raffinose, mais le résultat a été entièrement négatif; il faut donc conclure de là que le raffinose préexiste dans la betterave.

Dans une note suivante (p. 228), les auteurs annoncent avoir retiré de l'acide lactique de la mélasse (environ 0,5 0/0). ED. W.

**Sur le remplacement d'un élément halogène par l'aniline dans le noyau benzénique; M. SCHÖPFF** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3281). — On sait que la présence d'un groupement nitré dans le noyau benzénique est nécessaire pour rendre facilement substituable un élément halogène voisin, et encore faut-il qu'il occupe la position ortho pour que la substitution puisse se faire avec l'aniline.

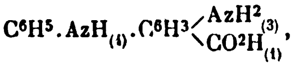
L'auteur a recherché si la présence d'un groupement carboxyle, jointe à celle du radical $AzO^2$ situé d'une autre façon, pourrait suffire à déterminer cette réaction, et il a étudié simultanément les deux acides bromonitrobenzoïques $C^6H^3CO^2H.AzO^2Br$ (1.3.4) et (1.3.6) qui agissent tous deux dans le sens prévu.

Dans ce mémoire l'auteur décrit seulement les dérivés du premier de ces acides.

L'*acide m.nitro-p.-anilidobenzoïque* se produit avec un rendement de 95 0/0. Il fond à 254° et se purifie facilement par cristallisation dans l'alcool ou l'acide acétique. C'est le seul corps qui se forme dans cette réaction, et non comme l'avait annoncé Hinzmann une nitro-p.-bromobenzanilide.

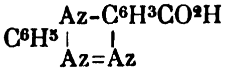
L'éther correspondant à cet acide fond à 123°.

Si on réduit l'acide par le sulfhydrate d'ammoniaque à 120°, on obtient l'acide m.amido-p. anilidobenzoïque



$$C^6H^5.AzH_{(1)}.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}AzH^2_{(3)}\\ CO^2H_{(1)}\end{matrix}\right.,$$

fusible à 153°, qui se comporte comme une base faible. La distillation le décompose en $CO^2$ et o.-amido-diphénylamine. Son éther fond à 76-77°

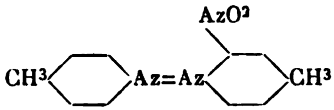
Si on fait réagir sur lui l'acide nitreux, il y a formation d'un diazoïque, puis d'une azimide  $C^6H^5\begin{matrix}Az\text{-}C^6H^3CO^2H\\ |\qquad |\\ Az{=}Az\end{matrix}$. Ce composé fond à 272° et cristallise dans l'alcool en aiguilles rosées.

Avec la p.-toluidine et l'acide m.-nitro-p.-bromobenzoïque on obtient de même l'acide *m.nitro-p.* (*p.-toluido*)-*benzoïque*, fusible à 257°, et avec l'o.-amidophénol un acide m.-nitro p. (o.-oxyanilido)-benzoïque cristallisant en petites aiguilles brunes, fusibles à 260-261°. O. S. P.

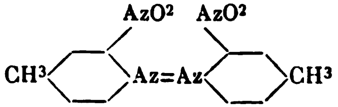
**Sur les acides nitrotoluidinesulfonés; R. NIETZKI et B. POLLINI** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 138). — Le dérivé acétylé de l'acide toluidinesulfoné $C^6H^3CH^3_{(1)}.AzH^2_{(2)}.SO^3H_{(5)}$, traité en solution sulfurique par l'acide nitrique fumant, se transforme en dérivé nitré, en même temps qu'il se produit une saponification du groupement acétyle. L'*acide nitrotoluidinesulfoné* qui en résulte est dédoublé à 180° par l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau et fournit la nitrotoluidine fusible à 97°, ce qui lui assigne la constitution $C^6H^2CH^3_{(1)}.AzH^2_{(2)}.AzO^2_{(3)}.SO^3H_{(5)}$. Réduit par le chlorure stanneux, il donne un acide *diamidotoluènesulfoné* se condensant facilement avec les o.-quinones pour donner des *azines*.

Les acides sulfonés dérivés de la p.-toluidine, traités de même par l'anhydride acétique, puis l'acide nitrique, fournissent des produits nitrés dans lesquels le groupement $AzO^2$ est également en situation ortho par rapport à l'amidogène. O. S. P.

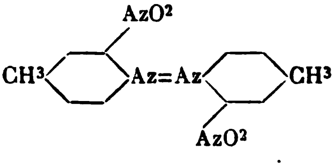
**Recherches sur les azo- et les azoxy-toluènes; J. V. JANOVSKY** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 585-602. — Le *nitro-p.-azotoluène* $C^{14}H^{13}(AzO^2)Az^2$ s'obtient en traitant le p.-azotoluène par 5 fois son poids d'acide nitrique (d=1,43) à la température de 30°. Il se présente en cristaux anorthiques, fusibles à 80°. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se dédouble en p.-toluidine et en p.-crésylènediamine, $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzH^2)^2_{(3.4)}$. De là résulte pour le nitro-p.-azotoluène la constitution



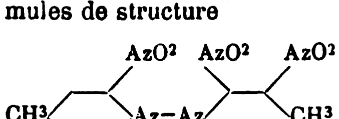
*Dinitro-p.-azotoluène* $C^{14}H^{12}(AzO^2)^2Az^2$. — On l'obtient en traitant par l'acide nitrique (d=1,51), soit le p.-azotoluène, soit le dérivé mononitré précédent. Il donne par réduction, au moyen du chlorure stanneux alcoolique, un dérivé diamidé, d'un jaune intense. Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne 2 molécules de m.-p.-crésylène-diamine, d'où la structure suivante :



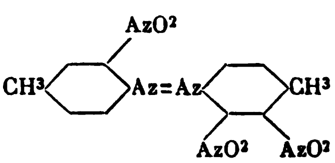
ou



*Trinitroazotoluènes.* — L'auteur a précédemment obtenu deux trinitro-p. azotoluènes, fusibles, l'un à 138°, et l'autre à 189°. Réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique, ils donnent tous deux un mélange de m.-p.-crésylène-diamine et de triamidotoluène $C^6H^2(CH^3)_{(1)}(AzH^2)^3_{(2.3.4)}$. On doit donc leur attribuer les deux formules de structure



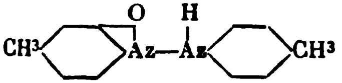
et



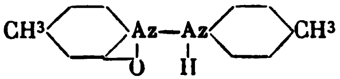
Le triamidotoluène cristallise en lamelles; son chlorhydrate forme de longues aiguilles rougeâtres très solubles dans l'eau. Traitée par l'acide sulfurique additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, cette base donne une coloration bleue.

*Azoxytoluènes.* — La réduction du p.-nitrotoluène au moyen de la poudre de zinc et d'une lessive de soude à 25-30° Baumé, fournit 2 azoxytoluènes, qu'on sépare comme il suit : le produit brut de la réaction est dissous dans l'acide acétique chaud; la solution refroidie à 20-25° laisse déposer le p.-nitrotoluène non attaqué; les eaux-mères fournissent ensuite un dépôt constituant l'α-azoxytoluène; les dernières eaux-mères donnent, par addition d'eau, le β-azoxytoluène : ces deux corps sont ensuite purifiés par cristallisation dans l'éther de pétrole.

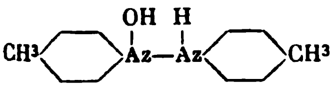
L'α-azoxytoluène cristallise en lamelles clinorhombiques, jaune de soufre, fusibles à 70°; le dérivé β forme de fines aiguilles jaunes, clinorhombiques, fusibles à 75°. Réduits au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ces deux corps donnent de la p.-toluidine. L'auteur explique leur isomérie, d'ordre stéréochimique, par les formules suivantes :



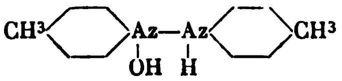
et



Par une réduction ménagée au moyen du chlorure stanneux alcoolique, les deux azoxytoluènes sont convertis en produits dihydrogénés : celui qui correspond à l'isomère α fond à 67°; l'autre fond à 70°. Les deux dérivés auraient les formules



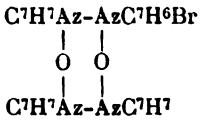
et



L'α-azoxytoluène, traité au bain-marie par une solution acétique de brome, fournit des cristaux que l'alcool bouillant scinde en deux produits : le composé le moins soluble fond à 93°; il appartient au système clinorhombique et répond à la formule $C^{14}H^{13}BrAz^{2}O$ ; il donne par l'étain et l'acide chlorhydrique de la p.-toluidine et de la bromo-p.-toluidine $C^{6}H^{3}(CH^{3})_{(1)}(Br)_{(3)}(AzH^{2})_{(4)}$.

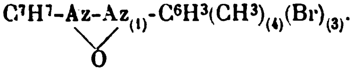
Le composé le plus soluble cristallise en étoiles d'un rouge orangé, fusibles à 63°, et ayant pour formule $C^{28}H^{27}BrAz^{4}O^{2}$ :

l'auteur lui attribue la structure :



$$\begin{array}{c} C^7H^7Az\text{-}AzC^7H^6Br \\ |\qquad | \\ O\qquad O \\ |\qquad | \\ C^7H^7Az\text{-}AzC^7H^7 \end{array}$$

Le β-azoxytoluène, traité à 100° par une solution acétique de brome, fournit des prismes fusibles à 88°, ayant pour composition $C^{14}H^{13}BrAz^2O$. Ce composé est converti par l'étain et l'acide chlorhydrique en un mélange de p.-toluidine et d'o.-bromo-p.-toluidine : il aurait, par suite, pour structure :



$$C^7H^7\text{-}\underset{O}{Az\text{-}Az}_{(1)}\text{-}C^6H^3(CH^3)_{(4)}(Br)_{(3)}.$$

L'acide nitrique d'une densité de 1,42 convertit les deux azoxytoluènes en dérivés mononitrés ; le dérivé α forme des prismes jaune d'or fusibles à 51° ; le dérivé β cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 82°. Tous deux se transforment par l'acide nitrique d'une densité de 1,51 en un même composé trinitré, qui se présente en prismes courts, fusibles à 196°. AD. F.

**Sur les trinitrazoxybenzides et les trinitrazobenzides ; H. KLINGER et J. ZUURDEEG** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **255**, p. 310 à 338). — On ne connaît jusqu'à présent qu'une seule trinitro-azoxybenzide, sur vingt-quatre que fait prévoir la théorie. Elle a été préparée par M. G. A. Schmidt (*Bull.*, t. **13**, p. 247) et par M. Petrieff, t. **14**, p. 301 et t. **20**, p. 385), qui a en outre obtenu divers produits d'oxydation. Mais les indications de ces savants sont tout à fait erronées, car les produits qu'ils ont décrits sont des mélanges. Les auteurs ont obtenu la trinitrazoxybenzide par le procédé de Schmidt, mais en refroidissant le mélange d'acides azotique et sulfurique. Le produit obtenu présente bien à peu près le point de fusion indiqué, soit 150-155°, mais il n'est en pleine fusion que vers 170-180°, et la benzine bouillante ou l'acétone en séparent des produits de solubilités différentes. La portion la plus soluble fond entre 115 et 140° et est un mélange qui n'a pu être séparé. La portion la moins soluble se partage par de nouvelles cristallisations fractionnées en cristaux *jaunes* et en cristaux *blancs*. Enfin, les auteurs ont obtenu une très petite quantité d'un produit extrêmement peu soluble, fusible à 207-208°, cristallisé en aiguilles d'un jaune pâle.

*Trinitrazoxybenzide blanche* (*ortho*)

$C^6H^3(AzO^2)^2\text{-}Az^2O\text{-}C^6H^4(AzO^2)$.

Ces cristaux, fusibles à 187-188°, sont très peu solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, un peu plus à chaud dans le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, la nitrobenzine, l'acide azotique. La benzine bouillante en dissout 4,11 0/0. Les cristaux appartiennent au type dissymétrique (mesures de M. Hintze).

*Trinitrazoxybenzide jaune* (*méta*). — Les cristaux jaunes offrent les mêmes relations de solubilité que les cristaux blancs (la benzine bouillante en dissout 4,5 0/0). La forme cristalline est du même type, mais avec d'autres constantes. Le point de fusion est situé à 175-176°.

*Réduction de la trinitrazoxybenzide blanche.* — La réduction par l'étain et HCl au bain-marie, avec addition d'alcool, fournit un chlorhydrate qui paraît être un mélange de sels de triamido- et d'o.-diamidobenzine. La réduction partielle par le chlorure stanneux, réagissant sur le produit nitré, dissous dans l'acide acétique chaud, ne réussit qu'avec un excès de chlorure stanneux (3 à 5 moléc.) ; la solution se colore alors en rouge et abandonne par le refroidissement de longues aiguilles jaunes, fusibles à 220°, de *o.-trinitrazobenzide* $C^6H^3(AzO^2)^2\text{-}Az^2\text{-}C^6H^4(AzO^2)$, beaucoup plus solubles dans l'alcool que le produit primitif. Les eaux-mères de ces cristaux renferment du chlorhydrate de *o.-nitraniline*, aiguilles blanches fusibles à 204-205° ; l'o.-nitraniline libre cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 70-71°. Le sulfure ammonique, dissous dans l'alcool, agit comme le chlorure stanneux. — L'acide azotique fumant et l'acide chromique sont sans action sur la trinitrazobenzide.

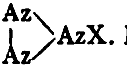
La réduction de la trinitrazoxybenzide jaune par le chlorure stanneux fournit la *m.-trinitrazobenzide*, mais un peu plus difficilement. Cette trinitrazobenzide cristallise en aiguilles ou en tables rouges, un peu solubles dans l'acide acétique bouillant, le chloroforme, la benzine, fusibles à 172-173°. Elle est accompagnée de *m.-nitraniline*. La réduction par le sulfure ammonique est beaucoup plus complexe. — Contrairement à ce qui a lieu pour la combinaison ortho, la m.-trinitrazobenzide est de nouveau convertie en m.-trinitrazoxybenzide, fusible à 175-176°, par l'acide azotique fumant.

*Nitration et oxydation de l'azobenzide et de ses dérivés nitrés.* — L'action de l'acide azotique sur l'azobenzide donne un mélange des deux trinitrazoxybenzides ci-dessus. Les *nitrazoxybenzides o.*

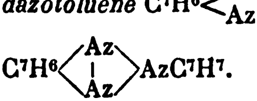
et *p.*, qui ont été décrites par Zinin ont fourni les mêmes produits. La *paranitrazobenzide* (fusible à 136-137°), traitée par l'acide azotique refroidi à — 10°, donno naissance à l'o.-trinitrazoxybenzide et seulement une faible quantité de dérivé *méta*. Quant à la *dinitrazobenzide* désignée comme *diméta*, elle fournit la combinaison m.-trinitrée fusible à 175° avec très peu de la combinaison ortho. — Les auteurs entrent à cet égard dans une discussion des travaux de M. Janowski (t. **46**, p. 713), entre autres, sur le même sujet, discussion et critique que nous ne pouvons que signaler. C'est de ces réactions qu'ils concluent à la constitution des deux trinitrazoxybenzides ci-dessus.

*p.-Trinitrazoxybenzide.* — M. Janowski a obtenu par l'action de l'acide azotique sur la *p.-dinitrazobenzide* à chaud, une trinitrazobenzide fusible à 180-185° ; à froid, une autre fusible à 160°. En opérant la nitration à l'ébullition, les auteurs, au contraire, ont obtenu la *p.-trinitrazoxybenzide*, ressemblant à la combinaison *méta*, mais fusible à 136-137°. Ces cristaux sont également dissymétriques. ED. W.

**Sur les combinaisons azimidées ; Th. ZINCKE et C. CAMPBELL** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **255**, p. 339 à 356). — Les auteurs, s'appuyant sur les recherches antérieures de MM. Zincke et Lawson (t. **48**, p. 566) et de MM. Zincke et Arzberger (*Bull.*, 3e série, t. **3**, p. 95), affirment que les azimides forment deux séries de combinaisons isomériques : les *azimides* renfermant le groupement $\mathrm{Az}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup \mathrm{Az}\\ \diagdown \mathrm{AzX}\end{matrix}$ et les *pseudo-azimides* avec le groupement



$\left.\begin{matrix}\mathrm{Az}\\ \mid\\ \mathrm{Az}\end{matrix}\right>\mathrm{AzX}$. Les premières se forment par l'action de l'acide azoteux sur les *o.-diamines* ou leurs dérivés ; les secondes par l'oxydation des *combinaisons o.-amido-azoïques* ainsi que par dédoublement des *diazo-imides* qui en dérivent. Ainsi, l'*o.-crésylène-diamine* $C^7H^6<\begin{matrix}\mathrm{AzH}^2\\ \mathrm{AzH}^2\end{matrix}$ fournit l'*azimidotoluène* $C^7H^6<\begin{matrix}\mathrm{Az}\\ \mathrm{AzH}\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown\!\!\diagdown\\ \diagup\end{matrix}\mathrm{Az}$ et l'*o.amidazotoluène* $C^7H^6<\begin{matrix}\mathrm{AzH}^2\\ \mathrm{Az{=}AzC^7H^7}\end{matrix}$ conduit au *pseudo-azimidotoluène*

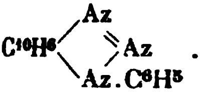


$C^7H^6\begin{matrix}\diagup \mathrm{Az} \diagdown\\ \mid\\ \diagdown \mathrm{Az} \diagup\end{matrix}\mathrm{AzC^7H^7}$.

### DÉRIVÉS DE L'α-AMIDO-β-NAPHTYLÈNE-PHÉNYLAMINE

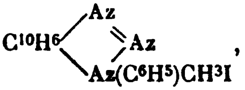
$C^{10}H^6(AzH^2)_\alpha(AzHC^6H^5)_\beta$.

Suivant qu'on emploie la base libre ou son chlorhydrate l'acide azoteux libre, l'azotite de sodium ou l'azotite d'amyle, les produits de la réaction sont différents. — En ajoutant peu à peu à froid du nitrite de sodium à la base dissoute dans dix fois son poids d'acide acétique cristallisable, puis précipitant par l'eau et faisant cristalliser le produit dans l'alcool bouillant, on obtient de grosses aiguilles incolores de *phénylazimidonaphtaline*



$$C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l}Az\\ \quad\geqslant Az\\ Az.C^6H^5\end{array}\right.$$

. Ce composé, à peine soluble dans l'eau, cristallise dans l'acide acétique en prismes vitreux; il fond à 149-150°. Il est difficilement soluble dans HCl, d'où l'eau le reprécipite. Il s'unit aux iodures alcooliques; avec l'iodure de méthyle, on obtient l'*iodure de méthylphényl-naphtalinazonium*



$$C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l}Az\\ \quad\geqslant Az\\ Az(C^6H^5)CH^3I\end{array}\right. ,$$

cristallisable dans l'alcool étendu chaud en aiguilles incolores, fusibles à 196° en abandonnant l'iodure de méthyle. Cet iodure quaternaire donne avec un excès d'iode un *periodure* en aiguilles brunes, qui fondent à 127°. Traité par AgCl, il donne le *chlorure* correspondant, que l'éther précipite de sa solution alcoolique en petites aiguilles fusibles à 183°. Le *chloroplatinate* est en lamelles jaunes fusibles à 250°. Il existe aussi du *dichloro-iodure*

$$C^{10}H^6Az^3.C^6H^5.CH^3ICl^2,$$

larges aiguilles jaunes qui fondent à 138-139°. L'*hydrate de cet azinammonium* n'a été obtenu qu'en solution; celle-ci est très alcaline, amère, déplace $AzH^3$ et précipite les solutions métalliques.

L'*iodure quaternaire éthylé* $C^{10}H^6Az^3(C^6H^5)C^2H^5.I$ cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 192°. Le *chlorure* correspondant fond à 212° et le chloroplatinate à 264°. Le *dichloro-iodure*, fusible à 174-176° est peu soluble dans l'alcool et cristallise en lames d'un jaune foncé.

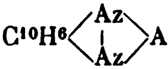
L'action du *nitrite d'amyle* sur la base naphtylénique est la même que celle du nitrite de sodium. Il agit encore comme ce dernier en présence du chlorhydrate, c'est-à-dire qu'il se forme un composé cristallisé en aiguilles jaunâtres et fondant à 172-173°; ce composé est chloré, ce qui avait échappé à MM. Zincke et Lawson; il renferme 78 0/0 de carbone, 4,1 0/0 H; 18,8 0/0 Az et 7,98 Cl.

*Action de l'acide azoteux gazeux.* — Au lieu de l'azimide

$C^{16}H^{11}Az^3$, on obtient un produit $C^{16}H^8Az^4O^2$ ou $C^{16}H^{10}Az^4O^2$. Cette dernière formule correspondrait à celle d'un dérivé nitré de l'azimide, ce qui ne serait pas impossible, l'acide azoteux étant mélangé de $Az^2O^4$, quoique le même mélange gazeux soit sans action sur l'azimide toute formée, en solution acétique. Quant à la formule avec $H^8$ elle correspond à celle d'un *dérivé dinitrosé* de l'*azine* $C^{10}H^6.Az^2.C^6H^5$. Quoi qu'il en soit, le produit obtenu cristallise dans l'acide acétique en aiguilles brillantes d'un jaune d'or, peu solubles dans l'alcool bouillant, solubles dans la benzine bouillante et, sans décomposition, dans $SO^4H^2$ concentré. Il fond à 207-208°. Réduit par le chlorure stanneux, il donne une *base* $C^{16}H^{12}Az^4$, fusible à 193-194°, soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, avec une faible fluorescence. Elle est monacide et le *chlorhydrate* cristallise en lamelles ou en aiguilles. Elle donne deux dérivés acétylés ; le *dérivé monacétylé*

$$C^{16}H^{11}(C^2H^3O)Az^4,$$

obtenu par l'action du chlorure d'acétyle, est en aiguilles fusibles à 260-261° ; le *dérivé diacétylé* $C^{16}H^{10}(C^2H^3O)^2Az^4$, par l'action de l'anhydride acétique bouillant, cristallise en lamelles qui fondent à 176-177°. — L'action de l'azotite de sodium sur cette base en solution acétique, paraît lui enlever $H^2$ en donnant un corps rouge très peu soluble dans les dissolvants habituels. — Avec l'*aldéhyde benzylique* elle donne une combinaison $C^{23}H^{16}Az^4$ cristallisable dans la benzine en aiguilles jaunes fusibles à 137-139°.

OXYDATION DE L'AZOBENZOL-β-NAPHTYLAMINE. — *Pseudophénylazimidonaphtaline*  $C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup Az \diagdown \\ | \\ \diagdown Az \diagup \end{matrix} AzC^6H^5$. Ce composé a déjà été obtenu et décrit par M. Zincke (t. **46**, p. 231) ; il se distingue nettement de son dérivé azimidé par son point de fusion (107-108°) et par ce fait qu'il ne s'unit pas aux iodures alcooliques. Son poids moléculaire a été établi d'après la méthode cryoscopique. ED. W.

**Action du chlorure de thionyle sur les amines tertiaires aromatiques ; A. MICHAELIS et E. GODCHAUX** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 553). — Le chlorure de thionyle réagit sur les amines tertiaires en donnant un mélange d'amine sulfurée et d'amine sulfonée.

Voici comment il convient d'opérer avec la diméthylaniline :

On ajoute lentement et en refroidissant, une dissolution de 10 grammes de chlorure de thionyle dans 15 centimètres cubes d'éther sec, à une solution de 30 grammes de diméthylaniline dans 50 centimètres cubes d'éther. Il se dépose un produit solide qu'il est facile de séparer du liquide éthéré. Cette substance solide est dissoute dans de l'acide chlorhydrique dilué, la solution filtrée rendue alcaline par la soude, et l'excès de diméthylaniline entraîné par la vapeur d'eau. Il reste un produit vert, qui, lavé à l'eau, puis à l'alcool, et enfin cristallisé dans l'alcool bouillant, donne de la thiodiméthylaniline $S[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$. Quant à la solution éthérée, elle fournit, par un traitement à l'acide chlorhydrique dilué, de l'acide diméthylsulfanilique.

La réaction se traduit par l'équation suivante :

$$3C^6H^5Az(CH^3)^2 + 2SOCl^2 = S[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2 + C^6H^4{<}\begin{matrix}Az(CH^3)^2\\ SO^2Cl\end{matrix}.$$

La thiodiméthylaniline, décrite antérieurement par Tursini (*Bull.*, t. **48**, p. 516), forme des aiguilles incolores, verdissant à l'air; elles fondent à 126°. Tursini a décrit ses sels (*loc. cit.*). La diéthylaniline réagit avec le chlorure de thionyle d'une façon analogue. La thiodiéthylaniline $S[C^6H^4Az(C^2H^5)^2]^2$ cristallise en aiguilles incolores ou légèrement colorées en jaune, fusibles à 83°. La diéthylaniline sulfonée qui se forme en même temps, brunit à 250° et fond à 270° en se décomposant.

Les dérivés sulfurés provenant de l'action du chlorure de thionyle sur la méthylbenzylaniline et la méthyldiphénylamine, n'ont pas été isolés.

E. E.

**Nouvelles remarques sur les changements de liaisons dans les phénols; J. HERZIG et S. ZEISEL** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 735-770). — *Bromotétréthylphloroglucines desmotropes.* — Les auteurs ont précédemment annoncé (*Bull.* (3), t. **2**, p. 758), que l'action du brome sur une solution alcoolique de tétréthylphloroglucine fournit un corps cristallisé ayant pour formule $C^{14}H^{21}BrO^3$. Ils ont reconnu depuis que ce corps est un mélange de deux composés isomériques, qu'ils désignent sous le nom d'α- et de β-bromotétréthylphloroglucines, et qu'on parvient à séparer l'un de l'autre par quelques cristallisations dans l'éther de pétrole.

L'α-bromotétréthylphloroglucine forme des octaèdres ou des trapézoèdres quadratiques fusibles à 85-88°. Il suffit de la dissoudre dans la potasse, la soude ou l'ammoniaque et d'aciduler ensuite par l'acide chlorhydrique pour la transformer en son isomère β.

La β-bromotétréthylphloroglucine fond à 115-118°; sa forme cristalline n'a pu être déterminée. Si on la dissout dans l'acide acétique et qu'on abandonne la solution à elle-même pendant deux ou trois jours, on en précipite, par addition d'eau, un mélange des deux dérivés α et β. Cette transformation est plus rapide à chaud.

La β-bromotétréthylphloroglucine sodique $C^{14}H^{20}BrO^3Na$ est en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau ; il en est de même du dérivé potassique $C^{14}H^{20}BrO^3K$ ; le dérivé argentique est en cristaux incolores, très peu solubles dans l'eau.

Ces deux bromotétréthylphloroglucines fournissent un même dérivé acétylé $C^{14}H^{20}BrO^3(C^2H^3O)$ en aiguilles hexagonales fusibles à 66-69°. La saponification de ce dérivé fournit la β-bromotétréthylphloroglucine si l'on opère avec un excès d'alcali, et un mélange d'α- et de β-bromotétréthylphloroglucine si l'on opère de telle façon que la liqueur reste constamment légèrement acide.

Si l'on chauffe la β-bromotétréthylphloroglucine potassée avec un mélange d'alcool et d'iodure d'éthyle, on obtient de la tétréthylphloroglucine et de l'iodéthylate de tétréthylphloroglucine $C^{14}H^{20}IO^2(OC^2H^5)$. Ce dernier composé forme des cristaux clinorhombiques fusibles à 51-53°.

Réduits par le zinc platiné et l'acide acétique, les deux bromotétréthylphloroglucines donnent de la tétréthylphloroglucine.

Toutes deux sont énergiquement attaquées par le brome en présence de l'alcool dilué, avec formation d'une même dibromotétréthylphloroglucine, $C^{14}H^{20}Br^2O^3$, poudre cristalline blanche, fusible à 80 82°.

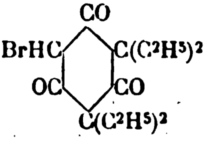
La réaction est la suivante :

$$C^{14}H^{21}BrO^3 + Br^2 = HBr + C^{14}H^{20}Br^2O^3.$$

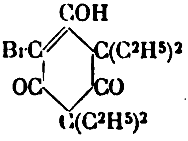
Ce dérivé dibromé, réduit à froid par le zinc et l'acide acétique, régénère la tétréthylphloroglucine. Chauffé avec de l'anhydride acétique, il donne de l'acétylbromotétréthylphloroglucine (fus. à 65-68°) et un liquide bouillant à 80-120° qui est peut-être de l'anhydride bromacétique.

Enfin, chauffé au réfrigérant ascendant avec de la soude à 5 0/0 la dibromotétréthylphloroglucine fournit de la β-bromotétréthylphloroglucine.

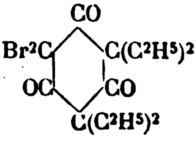
Les résultats qui précèdent s'interprètent aisément, suivant les auteurs, si l'on admet les formules de structure suivantes :



α-bromotétréthylphloroglucine.



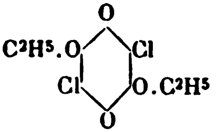
β-bromotétréthylphloroglucine.



Dibromotétréthylphloroglucine.

AD. F.

**Action des alcalis et de l'ammoniaque sur les quinones halogénées** (II); **Fr. KEHRMANN** [*Journ. f. prak. Chem.* (2), t. **40**, p. 365-375). — L'auteur a précédemment annoncé (*Bull.* (3), t. **4**, p. 20) que l'action de la potasse alcoolique sur le chloranile fournit une dichloro-diéthoxyquinone, à laquelle il a attribué la structure



Il a reconnu depuis que cette réaction donne en réalité naissance à deux composés isomériques, qu'il désigne par les lettres α et β, et dont l'un (α) est identique au composé obtenu par Stenhouse, au moyen de l'iodure d'éthyle et du chloranile argentique. Le dérivé β est d'autant plus abondant dans le mélange qu'on opère à plus basse température et avec un alcali plus dilué. Les deux isomères α et β peuvent être séparées l'un de l'autre par quelques cristallisations fractionnées. La réaction de Stenhouse ne fournit jamais que le dérivé α. Les mêmes observations s'appliquent à la préparation de deux dichlorodiméthoxyquinones α et β.

L'α-diéthoxydichloroquinone cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 104-105°.

La β-diéthoxydichloroquinone est en lamelles grenat, fusibles à 97-98°.

L'α-diméthoxydichloroquinone forme de grands prismes rhombiques, rouge gronat, fusibles à 141-142°.

La β-diméthoxydichloroquinone se présente en cristaux rouges, fusibles à 156-157°.

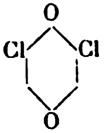
Les deux dérivés α, traités en solution alcoolique moyennement concentrée et chaude par un large excès d'ammoniaque ou d'aniline, se convertissent immédiatement en chloranilamide ou en chloranilanilide. Les deux dérivés β au contraire fournissent dans les mêmes conditions des produits tout différents, et dont l'étude n'est pas terminée.

L'action du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique permet de transformer les α et β-éthoxy- et méthoxy-dichloroquinones en hydroquinones correspondantes. Dans cette réaction, les dérivés β se transforment partiellement en composés α, et cela en proportion d'autant plus forte qu'on opère à température plus élevée; le dérivé éthylique subit cette transformation plus facilement que le dérivé méthylique.

L'α-dichlorodiéthoxyhydroquinone $C^6Cl^2(OH)^2(OC^2H^5)^2$ est en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 151-152°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, etc. Son isomère β forme des aiguilles ou des lamelles brillantes, fusibles à 108-109° ; chauffé sous l'eau, il fond à 70°.

L'α-dichlorodiméthoxyhydroquinone $C^6Cl^2(OH)^2(OCH^3)^2$ cristallise en prismes courts, fusibles à 195-196°, assez solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc. Le dérivé β isomérique se présente en longs prismes incolores, fusibles à 156-157° et un peu plus solubles que le précédent. AD. F.

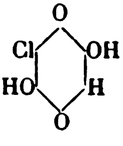
**Sur quelques dérivés de la m.-dichloroquinone ; Fr. KEHRMANN** et **W. TIESLER** (*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **40**, p, 480-494). — *M.-dichloroquinone*



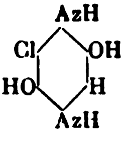
On la prépare en oxydant par une solution acétique d'acide chromique (120 gr.) le trichlorophénol symétrique (200 gr.) en solution acétique, à la température de 30-40°. L'addition d'eau précipite la quinone en aiguilles jaunes fusibles à 121°.

L'*hydroquinone* correspondante $C^6H^2Cl^2(OH)^2$ forme des lamelles fusibles à 164° ; son dérivé diacétylé est en fines aiguilles blanches, fusibles à 98°.

Traitée en solution alcoolique par la potasse, la m.-dichloroquinone se colore en vert, puis en rouge et laisse déposer de petites aiguilles rouges constituant le sel neutre de potassium de la *chloro-p.-dioxyquinone* (voyez plus bas) :

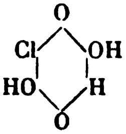


*Chlorodioxyquinone-diimide*



Ce composé se produit à l'état de sel de potassium par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur une solution alcoolique saturée et maintenue à 50-60° de m.-dichloroquinone ; il se dépose en lamelles bronzées, sublimables avec décomposition partielle à 258-260°, à peine solubles dans l'alcool bouillant, solubles en bleu foncé dans les acides chlorhydrique et sulfurique très concentrés. Les acides dilués et bouillants décomposent ce corps avec dégagement d'ammoniaque.

*Chloro-p.-dioxyquinone*

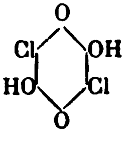


Ce composé se produit à l'état de sel de potassium par l'action de la potasse alcoolique sur la m.-dichloroquinone; on obtient ce sel avec de meilleurs rendements en traitant par la potasse alcoolique une solution alcoolique de chlorodioxyquinonediimide chauffée à 80° : il se dégage alors de l'ammoniaque. On n'a plus qu'à décomposer ce sel de potassium par l'acide chlorhydrique.

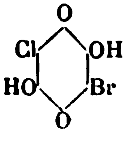
La chloro-p.-dioxyquinone forme de grandes lamelles rougeâtres fusibles avec décomposition à 240°.

Son sel de potassium est en cristaux prismatiques d'un rouge foncé ; le sel d'ammonium est un précipité cristallin d'un brun rouge. La plupart des sels des métaux lourds sont des précipités cristallins peu solubles. Le sel de strontium forme des lamelles rouge foncé assez solubles. Le sel d'argent est une poudre brune insoluble.

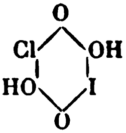
Un courant de chlore dilué dans de l'acide carbonique convertit la chloro-p.-dioxyquinone en *acide chloranilique*



L'eau de brome fournit de même l'acide bromochloranilique



*Iodochorodioxyquinone* (acide iodochloranilique)



Une solution fortement chlorhydrique de chloro-p.-dioxyquinone est additionnée goutte à goutte d'un mélange en proportions convenables d'iodure et d'iodate de potassium : le nouveau corps se dépose bientôt sous la forme d'une poudre cristalline rouge, lourde; on purifie par transformation en sel de potassium. Après purification, l'acide iodochloranilique se présente en longues aiguilles rouges et brillantes, fusibles avec incandescence à 275°, presque insolubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau ou par les acides à l'ébullition.

*Acide nitrosochloranilique* $C^6Cl(AzO)(OH)^2O^2$. On obtient son sel de potassium sous la forme de cristaux bruns peu solubles, en ajoutant une solution concentrée de nitrite de potassium à une solution acétique de sel de potassium de la chlorodioxyquinone. La réduction par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique le convertit en amidochlorotétroxybenzine; l'oxydation ménagée par l'acide nitrique, en acide nitrochloranilique.

*Acide nitrochloranilique* $C^6Cl(AzO^2)(OH)^2O^2$. — On dissout peu à peu le sel de potassium de la chlorodioxyquinone dans de l'acide nitrique fumant et bien refroidi, on étend d'eau glacée et on ajoute enfin un excès de potasse. On obtient ainsi le sel neutre de potassium en cristaux prismatiques rougeâtres, très solubles dans l'eau chaude.

*Chloro-p. diamido-hydroquinone* $C^6HCl(OH)^2(AzH^2)^2$.—On dissout la chlorodioxyquinonediimide dans une solution chlorhydrique refroidie de chlorure stanneux, on fait ensuite passer dans le liquide un courant de gaz chlorhydrique, qui détermine la précipitation de petites aiguilles incolores ayant pour formule $C^6HCl(OH)^2(AzH^2.HCl)^2$. La base libre se décompose, dès qu'on veut la mettre en liberté, en s'oxydant et en régénérant la chlorodioxyquinone-diimide.

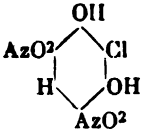
Le *dérivé tétracétylé* $C^6HCl(OC^2H^3O)^2(AzH.C^2H^3O)^2$ s'obtient en faisant bouillir le chlorhydrate précédent avec un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium; il cristallise en lamelles blanches tétragonales, fusibles à 255°, très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

*Chloro-p.-diacétamidoquinone* $C^6HCl(AzH.C^2H^3O)^2O^2$.— On dissout dans les alcalis dilués le dérivé tétracétylé précédent, on laisse la solution s'oxyder à l'air, puis on l'acidule par l'acide chlorhydrique et on y ajoute enfin du chlorure ferrique. On voit bientôt se précipiter de larges aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 225-228°, et répondant à la formule ci-dessus. Ces réducteurs (chlorure stanneux et acide chlorhydrique à froid) convertissent ce composé en *chloro-p.-diacétamidohydroquinone*

$$C^6HCl(AzH.C^2H^3O)^2(OH)^2,$$

cristaux prismatiques incolores, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles vers 300°. AD. F.

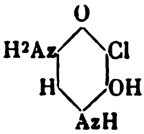
**Sur quelques dérivés de la dinitrorésorcine; Fr. KEHRMANN** [*Journ. f. prakt. Ch* (2), t. **40**, p. 494-498]. — *Chlorodinitrorésorcine*



La dinitrorésorcine, en suspension dans l'acide acétique cristallisable, est soumise, à une douce chaleur, à l'action d'un courant lent de chlore dilué dans de l'acide carbonique; la réaction terminée, on précipite par l'eau et on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Longs prismes brillants d'un jaune clair, fusibles à 181-182°. Les eaux-mères renferment un autre composé cristallisable, dont l'étude n'est pas achevée.

*Chlorodiamidorésorcine* $C^6HCl(OH)^2(AzH^2)^2$. On réduit le composé précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique, à froid, et en évitant un excès de réducteur. Le chlorostannate est en longues aiguilles incolores.

*Chloramido-oxyquinone-imide*



On l'obtient en oxydant le chlorostannate précédent par le chlorure ferrique. Aiguilles brun-violacé, presque insolubles dans l'eau et dans les acides dilués, solubles en rouge dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins.

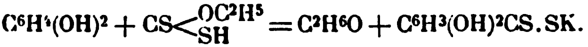
La solution alcaline, soumise à l'ébullition, perd de l'ammoniaque et donne de la chlorodioxyquinone $C^6HCl(OH)^2O^2$.

AD. F.

**Sur les acides thiosulfocarboniques de la résorcine et du pyrogallol; E. LIPPMANN** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 617-624). — *Acide dioxythiosulfobenzoïque*

$$C^6H^3(OH)^2CS.SH + H^2O.$$

On l'obtient à l'état de sel de potassium en chauffant à 100° pendant 12 heures un mélange d'alcool, de résorcine (50 gr.) et de xanthate de potassium (80 gr.). La réaction est la suivante :



$$C^6H^4(OH)^2 + CS<^{OC^2H^5}_{SH} = C^2H^6O + C^6H^3(OH)^2CS.SK.$$

On verse dans l'eau le produit de la réaction, on précipite par l'acide chlorhydrique, et on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de petites aiguilles jaunes, fusibles avec décomposition à 131°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans la benzine même bouillante. Ce composé teint en jaune la laine et la soie. Chauffé à 130-140° avec 5 fois son poids de potasse, il se transforme en acide β-résorcylique.

*Acide pyrogallolthiosulfocarbonique* $C^6H^2(OH)^3CS^2H + H^2O$. On le prépare exactement comme le précédent, en substituant le pyrogallol à la résorcine. Il cristallise en lamelles jaunes, présentant l'éclat de l'or mussif; il se déshydrate à 70° et fond en se décomposant à 154°. Chauffé à 130° avec 5 fois son poids de potasse, il se convertit en acide pyrogallolcarbonique. AD. F.

**Note sur la phloroglucine; Zd. H. SKRAUP** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 721-726). — En traitant la phloroglucine par le chlorure de benzoyle en présence de la soude, l'auteur a obtenu deux composés, que l'on parvient à séparer par de nombreuses cristallisations dans la benzine. L'un de ces corps est la *dirésorcine tétrabenzoylée* $C^{12}H^6(C^7H^5O^2)^4$, qui cristallise en prismes groupés en étoiles, fusibles à 199°. L'autre est la *phloroglucine tribenzoylée* $C^6H^3(C^7H^5O^2)^3$, lamelles fusibles à 173-174°.

La phloroglucine du commerce renferme donc souvent une certaine quantité de dirésorcine; cette impureté est facile à déceler; il suffit de déterminer le point de fusion du dérivé benzoylé brut, s'il diffère de 173-174° la phloroglucine employée renferme de la dirésorcine.

Pour purifier la phloroglucine, le procédé suivant permet d'éliminer rapidement la dirésorcine. La phloroglucine (1 partie) est dissoute dans son poids d'eau bouillante ; la solution filtrée, refroidie à 60-70° est additionnée peu à peu de 2 parties de carbonate de potassium ; on abandonne le tout pendant quelque temps et lorsque le produit se prend en masse on le traite par 6-8 parties d'alcool chaud. Celui-ci dissout la dirésorcine, qui n'est nullement attaquée dans ces conditions par le carbonate de potassium. Quant à la phloroglucine, elle a été transformée en phloroglucine-carbonate de potassium insoluble dans l'alcool; on essore ce sel, et on le décompose par l'acide chlorhydrique. L'acide phloroglucine-carbonique ainsi obtenu est enfin soumis à l'ébullition avec une fois et demie son poids d'eau; il perd de l'acide carbonique et se transforme en phloroglucine parfaitement pure. Ces diverses opérations doivent être effectuées à l'abri de l'air. AD. F.

**Action du chlore sur la phloroglucine; Th. ZINCKE et O. KEGEL** (*D. ch.G.*, t. **23**, p. 230). — Dans un précédent mémoire (*Bull.*, 2e série, t. **23**, p. 21) les auteurs ont montré que l'hexachlorotricétohexylène se décompose au contact de l'eau en acide carbonique, acide dichloracétique et tétrachloracétone symétrique sans fournir le premier produit de décomposition, l'hexachloracétylacétone $CHCl^2.CO.CCl^2.CO.CCl^2H$. Si au contraire on fait agir sur lui l'eau, en présence de chlore ou de brome, on obtient seulement un dégagement d'acide carbonique avec formation d'*octochloro-* ou de *dibromhexachlor-acétylacétone* $CCl^2Br.CO.CCl^2.CO.CCl^2Br$.

La réaction se produit en ajoutant un excès de chlore ou de brome à une solution acétique de l'hexachlorotricétohexylène, puis, selon le cas, de l'hydrate de chlore ou de la glace pour provoquer la décomposition. Le produit lavé à la soude caustique est enfin rectifié dans le vide.

L'octochloracétylacétone $CCl^3COCCl^2COCCl^3$ bout à 165-168° ($H = 30^{mm}$) et fond à 42-43°. L'eau et les alcalis ne la décomposent pas à froid, mais à haute température il se produit de l'acide *trichloracétique* et de la *pentachloracétone*. Avec le gaz ammoniac elle donne, en solution dans la benzine, de la *trichloracétamide*.

La dibromhexachloracétylacétone $CBrCl^2COCCl^2COCCl^2Br$ bout à 200-201° ($H = 25^{mm}$) et cristallise en aiguilles incolores fusibles à 57-58°. Décomposée par l'eau, elle fournit de la *bromotétrachloracétone* bouillant à 112-114° ($H=30^{mm}$) et du bromodichlorométhane, l'acide dichlorobromacétique étant lui-même détruit dans ces conditions. L'ammoniaque la transforme en *dichlorobromacétamide*. Avec l'aniline, il se produit une réaction complexe, qui donne naissance à de la dichloracétanilide en même temps qu'à des dérivés bromés de l'aniline.

Les auteurs ont également repris l'action de l'ammoniaque, de l'aniline et de l'alcool sur l'hexachlorotricétohexaméthylène. L'ammoniaque le convertit en trois molécules de *dichloracétamide*, tandis que l'aniline fournit un mélange de di- et de monochloracétanilide. Le perchlorure de phosphore le transforme en benzine hexachlorée.

L'alcool méthylique dédouble l'hexachlorotricétohexylène en tetrachloracétone et dichloromalonate de méthyle qui n'a pu être isolé, mais que l'ammoniaque transforme en dichloromalonamide, composé fusible à 203°, tandis que l'alcool éthylique ne fournit aucun composé correspondant. O. S. P.

**Contribution à la chimie des acides tanniques; C. ETTI** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 647-665). — L'auteur a démontré autrefois (*Bull.*, t. **35**, p. 619, et t. **40**, p. 542) que les acides tanniques existent dans l'écorce de chêne sous deux états, comme acides tanniques, et comme anhydrides de ces derniers. Les acides tanniques, presque insolubles dans l'eau, ne sont pas des glucosides, mais des dérivés d'un acide acétonique, l'acide gallyl-gallique $C^6H^2(OH)^3$-CO-$C^6H(OH)^3$-$CO^2H$.

L'auteur a préparé un nouvel acide tannique $C^{16}H^{14}O^9$, qu'il a retiré d'un extrait commercial de bois de chêne provenant d'Esclavonie. Cet extrait est étendu d'eau et la solution filtrée est précipitée complètement par l'acide chlorhydrique, sans qu'on emploie un excès de ce dernier. Le précipité est recueilli, lavé à l'eau jusqu'à élimination totale de l'acide chlorhydrique, et séché d'abord à l'air libre, puis au bain-marie. On le reprend alors par l'alcool à 95 0/0; la solution alcoolique est additionnée d'une fois et quart son volume d'eau distillée, ce qui détermine la séparation d'une substance noire, puis filtrée et évaporée à sec au bain-marie; le résidu ainsi obtenu constitue l'acide tannique pur.

Les eaux-mères chlorhydriques de l'acide tannique brut, concentrées au bain-marie à un petit volume, laissent déposer de l'acide ellagique, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mélangé d'une certaine quantité d'acide tannique, qu'on peut en extraire par l'alcool à 45 0/0.

L'acide tannique $C^{16}H^{14}O^9$ constitue une poudre brun-rougeâtre, paraissant homogène au microscope. Il est insoluble dans l'eau et dans l'éther absolu, très soluble dans l'alcool, même dilué, et dans l'acétone. La solution dans l'alcool faible rougit le papier de tournesol et donne par l'acétate de plomb un précipité d'un blanc jaunâtre. Avec le chlorure ferrique, il se comporte comme l'acide gallique.

Cet acide paraît être monobasique, d'après les déterminations faites par la méthode de Fuchs (dosage de l'hydrogène sulfuré mis en liberté dans les sulfures alcalins par un poids déterminé de l'acide à examiner). Traité, en solution dans le carbonate de potassium étendue et encore acide, par un mélange de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de sodium, au bain-marie bouillant, il donne un précipité amorphe, d'un jaune intense, ayant pour composition $C^{22}H^{20}Az^{2}O^{8}$, et pour constitution

$$C^{6}H^{2}(OCH^{3})^{2}(OH)\text{-}C(Az^{2}H.C^{6}H^{5})\text{-}C^{6}H(OH)^{3}\text{-}CO^{2}H.$$

L'oxime, préparée par l'action de l'hydroxylamine sur le sel de magnésinm, dans une atmosphère d'hydrogène, et à la température de 60-70°, est un précipité bleuâtre, amorphe, soluble dans l'alcool, et auquel l'auteur attribue la formule $C^{16}H^{15}AzO^{9}$ et la constitution

$$C^{6}H^{2}(OCH^{3})^{2}(OH)\text{-}C(AzOH)\text{-}C^{6}H(OH)^{3}\text{-}CO^{2}H.$$

Chauffé pendant 6 heures à 120-130° avec de l'acide sulfurique au 1/10, l'acide tannique donne des produits de déshydratation insolubles, et une liqueur rougeâtre, qui abandonne à l'éther de l'acide gallique fusible à 238-240°.

L'acide tannique forme avec la magnésie plusieurs sels : le sel neutre, obtenu par ébullition de l'acide avec la quantité calculée d'un lait de magnésie, filtration et évaporation du liquide au bain-marie, est une masse amorphe, d'un brun clair, ayant pour formule $(C^{6}H^{13}O^{9})^{2}Mg$. Sa solution fournit avec un excès de magnésie des combinaisons basiques, peu solubles dans l'eau, et dont la composition varie avec la quantité de magnésie employée : l'auteur admet l'existence des composés $(C^{16}H^{10}O^{9})^{2}Mg^{4}$ et $(C^{16}H^{11}O^{9})^{2}Mg^{3}$. D'autre part, en dissolvant à refus de l'acide tannique dans la solution du sel neutre de magnésium, et en évaporant avec la liqueur filtrée, on obtient un résidu d'un brun clair, qui aurait pour composition $(C^{16}H^{13}O^{9})^{2}Mg + 2C^{16}H^{14}O^{9}$.

L'auteur admet que c'est à l'état de composés magnésiens que l'acide tannique est contenu dans les écorces.

Chauffé à l'air libre à 130-135°, ou en tube scellé à 100°, l'acide tannique donne des produits de déshydratation insolubles, qui ne renferment plus de groupements méthoxyle. L'un, soluble dans l'alcool à 96 0/0, aurait pour formule $C^{32}H^{20}O^{14}=2C^{16}H^{14}O^{9}\text{-}4H^{2}O$; l'autre, insoluble dans ce liquide, aurait pour composition

$$C^{32}H^{18}O^{3}H\,;$$

le premier est encore acide (méthode de Fuchs), le second ne l'est plus.

Par ébullition avec l'acide sulfurique au 1/10, l'acide tannique donne un produit de déshydratation rouge, insoluble dans les acides, ayant pour formule $C^{32}H^{24}O^{16}$, et qui contiendrait deux groupes carboxyle. Enfin, chauffé avec 10 fois son poids d'acide chlorhydrique (1 p. d'acide concentré et 2 p. d'eau) au bain-marie, pendant 3 à 4 jours, l'acide tannique fournit une liqueur, d'où on extrait par évaporation à sec et épuisement par l'alcool à 5 0/0 un acide jaune, ayant pour formule $C^{15}H^{12}O^{9}$ et renfermant un groupe méthoxyle.

La distillation de l'acide tannique avec la poudre de zinc n'a pas fourni de résultats nets. AD. F.

**Recherches sur les sulfones; R. OTTO** (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. **40**, p. 505-564). — Le chlorure d'éthylène, chauffé à 150-160° avec du phénylsulfinate de sodium, en présence d'alcool, donne de la *chloréthylphénylsulfone* $CH^3\text{-}CHCl\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5$.

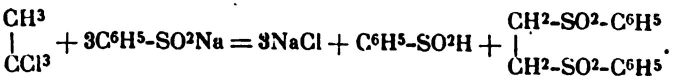
Dans les mêmes conditions, on obtient, avec le chlorure d'éthylène et le p.-crésylsulfinate de sodium, la *chloréthyl-p.-crésylsulfone* $CH^3\text{-}CHCl\text{-}SO^2\text{-}C^7H^7$.

La *chlorobenzylphénylsulfone* $C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}SO^2.C^6H^5$ prend naissance par l'action du chlorure de benzylidène sur le phénylsulfinate de sodium en solution alcoolique à la température du bain-marie; il suffit de neutraliser par le carbonate de sodium, au fur et à mesure que le produit devient acide.

La *chlorobenzyl-p.-crésylsulfone* $C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}SO^2\text{-}C^7H^7$ s'obtient dans les mêmes conditions, au moyen du chlorure de benzylidène et du p.-crésylsulfinate de sodium : elle cristallise en aiguilles jaunâtres, brillantes, fusibles à 203°.

Le chloroforme est sans action sur le phénylsulfinate de sodium, même à la température de 180°.

Le méthylchloroforme réagit à 140° sur le phénylsulfinate de sodium, en présence d'alcool, et donne l'*éthylène-diphénylsulfone*, suivant l'équation :



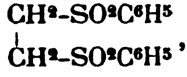
$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CCl^3 \end{matrix} + 3C^6H^5\text{-}SO^2Na = 3NaCl + C^6H^5\text{-}SO^2H + \begin{matrix} CH^2\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5 \end{matrix}.$$

Le phénylchloroforme fournit, dans les mêmes conditions, la benzylphénylsulfone $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5$, fusible à 146-147°. La réaction est la suivante :

$$C^6H^5\text{-}CCl^3 + 3C^6H^5\text{-}SO^2Na + 2H^2O = 3NaCl + 2C^6H^5\text{-}SO^2H + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5.$$

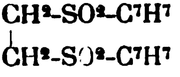
Un mélange de dichloracétate de sodium et de phénylacétate de sodium, chauffé au bain-marie avec de l'eau, perd de l'acide carbonique, et fournit la *chlorométhylsulfone* $CH^2Cl\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5$, en cristaux prismatiques, brillants, fusibles à 52-53°.

La *chlorométhyl-p.-crésylsulfone*, préparée par le même procédé, est en cristaux orthorhombiques, fusibles à 84°.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange d'α-dichloropropionate et de phénylsulfinate de sodium, en solution dans l'alcool dilué, la liqueur perd de l'acide carbonique et devient acide ; si on la neutralise au fur et à mesure par le carbonate de sodium, on obtient, comme produit final de la réaction, l'*éthylène-diphénylsulfone* 

$$\begin{array}{l}CH^2\text{-}SO^2C^6H^5\\ |\\ CH^2\text{-}SO^2C^6H^5\end{array}$$

, mélangée d'une certaine quantité de *chloréthylphénylsulfone* $CH^3\text{-}CHCl\text{-}SO^2C^6H^5$.

Avec le p.-crésylsulfinate et l'α-dichloropropionate de sodium, on obtient exactement de la même façon l'*éthylène-di-p.-crésylsulfone* 

$$\begin{array}{l}CH^2\text{-}SO^2\text{-}C^7H^7\\ |\\ CH^2\text{-}SO^2\text{-}C^7H^7\end{array}$$

et la *chloréthyl-p.-crésylsulfone* $CH^3\text{-}CHCl\text{-}SO^2\text{-}C^7H^7$, fusible à 84°.

Un mélange de phénylsulfinate et d'α-bromopropionate de sodium fournit, dans les mêmes conditions, de l'*éthylène-diphénylsulfone* et de l'*éthylphénylsulfone*.

En chauffant au bain-marie pendant huit jours un mélange de dichloracétate d'éthyle et de phénylsulfinate de sodium, en solution alcoolique, on obtient de la *chlorométhyl-phénylsulfone* $CH^2Cl\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5$, fusible à 52°.

Le p.-crésylsulfinate de sodium donne, dans les mêmes conditions, de la chlorométhyl-p.-crésylsulfone.

L'acide phénylsulfonacétique, traité en solution aqueuse par un courant de chlore à la lumière diffuse, laisse déposer une huile qui cristallise dans l'éther acétique en prismes clinorhombiques fusibles à 59°, et constituant la *dichlorométhyl-phénylsulfone* $CHCl^2\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5$ : il se dégage de l'acide carbonique pendant la préparation.

Avec le brome, on obtient de même un mélange de *bromométhylphénylsulfone* $CH^2Br\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5$, en cristaux clinorhombiques, fusibles à 46-48°, et de *dibromométhyl-phénylsulfone* $CHBr^2\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5$, en cristaux clinorhombiques. On peut dans ces préparations remplacer l'acide phénylsulfonacétique par ses sels alcalins.

L'acide p.-crésylsulfonacétique se comporte vis-à-vis du chlore et du brome comme son homologue inférieur, et fournit : la *dichlorométhyl-p.-crésylsulfone*, cristaux orthorhombiques fusibles à 114°; la *bromométhyl-p.-crésylsulfone*, aiguilles clinorhombiques fusibles à 90-92° ; la *dibromométhyl-p.-crésylsulfone*, cristaux clinorhombiques fusibles à 116-117°.

*Acide α-phénylsulfone-propionique* $CH^3-CH(SO^2-C^6H^5)-CO^2H$.— On le prépare en chauffant au bain-marie un mélange de phénylsulfinate de sodium et d'α-bromopropionate d'éthyle, et en saponifiant par la soude le produit de la réaction. Aiguilles blanches fusibles à 115-116°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool chaud, l'éther et la benzine.

Cet acide n'a pu être préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur le phénylsulfone-sodacétate d'éthyle $CHNa(SO^2C^6H^5)-CO^2C^2H^5$; les produits de cette dernière réaction sont la méthylphénylsulfone et l'acide phénylsulfonacétique.

Le l'α-phénylsulfonepropionate de sodium

$$CH^3-CH(SO^2-C^6H^5)-CO^2Na,$$

est une masse cristalline blanche, qui se décompose à 110° en présence de l'eau, en éthylphénylsulfone et carbonate acide de sodium.

Le sel de baryum $[CH^3-CH(SO^2.C^6H^5)CO^2]^2Ba$ cristallise en lamelles très solubles dans l'eau.

L'éther éthylique se prend à basse température en une masse cristalline fusible vers 17°. Traité en solution benzinique par le chlore à la lumière diffuse, il n'est pas altéré. Le brome le transforme au contraire à 90° en un produit très instable, qui se convertit à l'air en *dibromométhylphénylsulfone* $CHBr^2.SO^2-C^6H^5$, fusible à 76°.

L'*acide α-phénylsulfone-α-bromopropionique*

$$CH^3-CBr(SO^2-C^6H^5)-CO^2H,$$

s'obtient en traitant l'acide α-phénylsulfonepropionique par le brome, en présence de l'eau ou de l'éther, à la température ordinaire. Il cristallise en petits prismes brillants, fusibles à 134°.

Sa solution aqueuse se décompose par l'ébullition en acide carbonique et en *bromélhyl-phénylsulfone* $CH^3-CHBr-SO^2-C^6H^5$, cristaux orthorhombiques, fusibles à 49-50°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'acide *α-p.-crésylsulfone-propionique* $CH^3-CH(SO^2-C^7H^7)-CO^2H$ se prépare en chauffant à 150° un mélange de crésylsulfinate de sodium et d'α-bromopropionate d'éthyle, et en saponifiant le produit de cette réaction. Il forme des cristaux incolores fusibles à 87°. La potasse le décompose avec formation d'*éthyl-p.-crésylsulfone* fusible à 55-56°.

Le chlore en présence de l'eau le convertit en *chloréthyl-p.-crésylsulfone* $CH^3\text{-}CHCl\text{-}SO^2\text{-}C^7H^7$ fusible à 80°.

Le p.-crésylsulfonacétate d'éthyle est transformé par le brome à 90° en dibromométhyl-p.-crésylsulfone.

L'acide phénylsulfonacétique, traité par la quantité convenable de perchlorure de phosphore, donne de l'oxychlorure de phosphore et le *chlorure* $CH^2(SO^2\text{-}C^6H^5)\text{-}COCl$ en cristaux fusibles à 58° : ce composé est instable et se détruit rapidement à l'air.

Si l'on emploie un excès de perchlorure de phosphore et qu'on chauffe à 110°, il se fait de l'oxychlorure et du trichlorure de phosphore et de la *dichlorométhyl-phénylsulfone* $CHCl^2\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5$.

AD. F.

**Remarques sur un travail de Limpricht intitulé : De l'action de l'aniline à haute température sur les produits de substitution des acides oxybenzoïques; B. SEIFERT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 118). — Dans ce mémoire l'auteur montre que les composés obtenus par Limpricht sont connus et décrits depuis longtemps sous des noms différents.

O. S. P.

**Sur un mode de formation de la benzaldoxime; B. LACHOWICZ** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2887). — L'hydrobenzamide réagit sur le chlorhydrate d'hydroxylamine avec formation de chlorhydrate d'ammoniaque et de benzaldoxime :

$$3AzH^2OH.HCl + (C^6H^5\text{-}CH)^3Az^2 = 2AzH^4Cl + 3C^6H^5\text{-}CH{=}AzOH + HCl.$$

On peut faire réagir les deux substances à sec, ou en les dissolvant dans l'alcool; il vaut mieux opérer à froid; on obtient de bons rendements en employant les deux corps bien secs et se servant comme dissolvant d'alcool absolu. L. BV.

**Sur quelques dérivés du chlorure de p.-nitrobenzyle; A. HAFNER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 337). — L'alcool nitrobenzylique préparé par l'action de l'acide nitreux sur la p.-nitrobenzylamine obtenue par la méthode de Gabriel (action du chlorure de nitrobenzyle sur la phtalimide potassique et décomposition de celle-ci par l'acide chlorhydrique). Il fond à 93°.

La nitrobenzylamine donne avec l'anhydride acétique de la *nitrobenzylacétamide*, fusible à 125°, et avec le chlorure de benzyle la *nitrobenzylbenzamide* qui fond à 155°.

On obtient la *nitrobenzylurée* par l'action du chlorhydrate de nitrobenzylamine sur le cyanate d'argent; le sel de potassium ne donne aucun résultat, même à 150°. Ce composé cristallise en aiguilles fusibles à 196°.

Avec le sulfure de carbone la nitrobenzylamine en solution dans l'éther fournit du *dithiocarbonate*

$$AzO^2.C^6H^4.CH^2.AzH.CS.SH.AzO^2C^6H^4CH^2AzH^2,$$

fusible à 193°, et que l'ébullition avec l'alcool convertit en *dinitrobenzylsulfo-urée* $CS(AzH.CH^2.C^6H^4.AzO^2)^2$, aiguilles brunes fondant 202°. On peut passer de ce composé à la *dinitrobenzylurée* $CO(AzH.CH^2.C^6H^4.AzO^2)^2$ en la faisant bouillir au réfrigérant à reflux avec de l'alcool et de l'oxyde mercurique. On la purifie par cristallisation dans l'acide acétique. Elle fond alors 234°, mais se ramollit à 224°.

Le *nitrobenzylcarbamate d'éthyle* $AzO^2.C^6H^4.CH^2.AzH.CO^2C^2H^5$ s'obtient par l'action de l'éther chlorocarbonique sur l'amine. Il fond à 116-117°.

La réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique de la nitrobenzylphtalimide le convertit en *amidobenzylphtalimidine*

$C^6H^4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH^2}{>}AzC^7H^6AzH^2$, fusible à 187°.

Cette base fournit un dérivé acétylé qui fond à 226-227° et est converti par l'acide nitreux en *p.-oxybenzylphtalimidine* $C^8H^6OAz.CH^2.C^6H^4.OH$, aiguilles rouges, fusibles à 187°.

O. S. P.

**Sur le chlorure de p.-cyanobenzyle et quelques-uns de ses dérivés; W. MELLINGHOFF** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3207). — Le nitrile p.-toluique, traité à l'ébullition par un courant de chlore, se transforme en *chlorure de p.-cyanobenzyle*, composé cristallisé, fusible à 79°,5 et distillant sans décomposition à 263°. Le cyanure de potassium le convertit en *nitrile homotéréphtalique* $CAz.C^6H^4.CH^2.CAz$. qui fond à 100° et bout au-delà de 360°.

Dans la saponification de ce nitrile, l'auteur a obtenu l'acide homotéréphtalique ainsi que la série des composés intermédiaires, nitriles, amides ou acides.

*L'amide p.-cyanophénylacétique* $CAzC^6H^4CH^2COAzH^2$ se forme par l'action de l'acide chlorhydrique et fond à 196°,5. Sa constitution résulte de ce que le composé isomère l'*amide cyanotoluique* $COAzH^2C^6H^4CH^2CAz$, préparé par l'action du cyanure de potassium sur l'amide chlorotoluique, fond à 182° et cristallise d'une façon tout à fait différente.

*L'acide p.-cyanophénylacétique* se produit en même temps que son amide. Il fond à 152°, tandis que son isomère, l'acide cyanotoluique, fond à 201°.

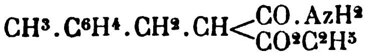
*La diamide homotéréphtalique* $COAzH^2C^6H^4CH^2COAzH^2$ s'obtient dans la saponification du nitrile par l'acide sulfurique et forme un précipité blanc très peu soluble, sauf dans l'acide chlorhydrique concentré. Elle fond à 235°.

Les *deux acides homotéréphtalamiques* isomères se forment de même en traitant leurs nitriles décrits plus haut par l'acide sulfurique. Le composé $CO^2HC^6H^4CH^2COAzH^2$ fond à 162° et est beaucoup moins soluble dans l'alcool que son isomère $COAzH^2C^6H^4CH^2CO^2H$ qui fond à 229°.

Enfin l'*acide homotéréphtalique*, obtenu en faisant bouillir longtemps son amide avec de l'acide chlorhydrique, fond à 285-288° et est à peine soluble dans l'éther et la benzine, beaucoup plus dans l'alcool. O. S. P.

**Sur l'acide m.-xylylmalonique; O. POPPE** (*D. ch. G.*, t, **23**, p. 108). — Le bromure de m.-xylyle $CH^3C^6H^4CH^2Br$ réagit sur l'éther sodomalonique en donnant un mélange de dérivés mono- et dixylylés.

Le premier de ces composés bout à 320° (à 250°, H=150mm); pour isoler le second il est préférable de saponifier par la potasse alcoolique les résidus de la distillation et de transformer le sel de potassium en éther méthylique, que l'on purifie par cristallisation dans la benzine. Cet éther fond à 22°.

L'*acide m.-xylylmalonique* lui-même fond à 133° en perdant de l'acide carbonique et donnant l'acide m.-xylylacétique. L'ammoniaque alcoolique transforme son éther en éther *m.-xylylmalonamique*  $CH^3.C^6H^4.CH^2.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.AzH^2}{CO^2C^2H^5}$ fusible à 184-186°, qui, par l'action de l'eau bouillante, donne le sel ammoniacal correspondant lequel fond à 77°.

Avec la méthylamine on obtient de même l'*amide méthylée* $CH^3C^6H^4CH^2CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{COAzHCH^3}{CO^2C^2H^5}$ fusible à 118-120° et avec l'aniline la *dianilide* $CH^3C^6H^4CH^2CH(COAzHC^6H^5)^2$ qui fond à 188°.

Avec l'éther chlorosodomalonique le bromure de xylyle fournit de même l'éther xylylchloromalonique qui bout à 260° (H = 150mm). L'ébullition avec la potasse alcoolique le transforme en acide xylyltartronique $CH^3.C^6H^4.CH^2.C(OH)=(CO^2H)^2$ très instable, mais dont les sels ont été analysés. Lorsqu'on met l'acide en liberté, il perd de l'acide carbonique et donne l'acide xylylglycolique.

O. S. P.

**Sur l'acide isocinnamique, extrait des alcaloïdes qui accompagnent la cocaïne; C. LIEBERMANN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 141). — On sait que la cocaïne est accompagnée dans la coca d'un assez grand nombre d'autres alcaloïdes. Tandis que la cocaïne se dédouble en alcool méthylique, ecgonine et acide benzoïque, ceux-ci se dédoublent en ecgonine, alcool méthylique et un autre acide aromatique. L'auteur a déjà isolé, dans le mélange ces acides, l'acide cinnamique et les acides auxquels il a donné le nom de truxilliques.

Quand on dédouble ces alcaloïdes accessoires, les acides se précipitent; on sépare ce précipité, et l'on épuise par l'éther la liqueur acide, qui contient encore des acides en solution. Après évaporation de l'éther, il reste un mélange butyreux, qui contient le nouvel acide.

38 kilogrammes d'alcaloïdes ont fourni 7 à 800 grammes de ce mélange. On sépare à la trompe le plus de substances solides que l'on peut, qui consistent en acides α- et β-truxilliques, cinnamique et benzoïque. On refroidit ensuite, à l'aide de glace, l'huile qui a filtré, et on sépare à nouveau à la trompe les portions solides. Il reste finalement 3 à 400 grammes d'une huile que le froid ne peut plus congeler. On la dissout alors dans la soude froide et on agite la solution avec de l'éther, pour enlever les éthers qui pourraient s'y trouver mélangés. On précipite ensuite à nouveau les acides par l'acide chlorhydrique. Le mélange huileux est alors épuisé par du pétrole (60-70°) froid, puis par le même pétrole bouillant. On retire de cette manière environ 120 grammes du nouvel acide à l'état cristallin. La partie insoluble dans le pétrole n'a pas été étudiée.

Le nouvel acide, obtenu par évaporation du pétrole et très soigneusement purifié, fond à 57°. Il a la composition et la constitutitution de l'acide cinnamique. A froid, il donne, avec le permanganate de potassium, une vive odeur d'amandes amères. Son poids moléculaire, pris par la méthode de Raoult, est bien le même que celui de l'acide cinnamique.

Cet acide est extrêmement soluble dans les dissolvants neutres, l'eau exceptée. L'eau ne le précipite pas de sa solution alcoolique. L'acide cinnamique, qui fond beaucoup plus haut (133°), est également beaucoup moins soluble.

Les sels de l'acide isocinnamique sont également beaucoup plus solubles que les sels correspondants de l'acide cinnamique.

L'acide isocinnamique bout à 265°; mais si l'on veut redistiller ce qui a passé, le thermomètre monte à 300°. Dans la distillation, l'acide isocinnamique s'est transformé en acide cinnamique. La chaleur produit cette transformation d'une manière d'autant plus complète que la température est plus élevée.

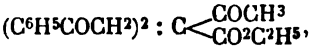
L'hydrogène naissant transforme l'acide isocinnamique en acide hydrocinnamique; il fixe le brome en donnant le même acide que donne l'acide cinnamique. Il fixe également l'acide bromhydrique et l'acide chlorhydrique. Il suffit de le laisser pendant trois à quatre jours au contact de l'acide chlorhydrique fumant saturé à 0°. Il se fait de l'acide *phényl-β-chloropropionique*. L'acide cinnamique donne le même composé, mais l'action ne se fait pas à froid.

L'isomérie des deux acides cinnamiques est donc du même ordre que celle des acides maléique et fumarique; elle ressemble surtout à celle des acides crotoniques, l'acide isocinnamique correspondant à l'acide crotonique le moins stable.

L'auteur a également trouvé de l'acide *isocinnamique* dans l'acide que l'on extrait du storax, mais en très faible quantité. L. BV.

**Sur un nouvel acide tricétonique; C. PAAL et A. HOERMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3225). — Dans la saponification de l'éther phénacylacétylacétique effectuée précédemment (*Bull.*, t. **42**, p. 541), et qui donne naissance à l'acétophénone-acétone, il se produit en outre un composé insoluble dans l'éther qui, purifié par cristallisation dans l'alcool absolu, fond à 82-83°.

C'est un éther *diphénacylacétylacétique*

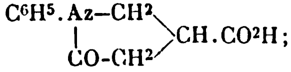


$$(C^6H^5COCH^2)^2 : C{<}\begin{matrix}COCH^3 \\ CO^2C^2H^5\end{matrix},$$

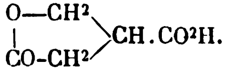
comme l'indiquent son dédoublement et ses autres réactions. La potasse alcoolique le transforme à froid en *acide diphénacylacétique* fusible à 132°. Avec la phénylhydrazine, il fournit une dihydrazone non cristallisable et qui fond entre 88 et 92°, tandis que l'hydroxylamine donne avec lui un mélange de mono-, di- et trioxime très difficiles à séparer. O. S. P.

**Action de l'aniline sur les acides citraconique et itaconique; R. ANSCHÜTZ et FERD. REUTER** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **254**, p. 129 à 152). — La facilité avec laquelle se forme le citraconanile avait porté Gottlieb à douter de l'existence du *citraconate d'aniline.* Les auteurs ont obtenu ce sel acide $C^5H^6O^4.AzH^2C^6H^5$ en mélangeant 1 gramme d'acide citraconique et 0gr,72 d'aniline (molécules égales) dissous l'un et l'autre dans l'éther anhydre; le sel se sépare par l'agitation à l'état cristallin. Il est soluble dans l'eau, et sa solution fournit le citraconanile $C^{11}H^9AzO^2$ par l'ébullition. Chauffé seul, il fond à 90° et se transforme en *acide mésaconanilique* fusible à 153° (citraconanilique de Gottlieb). L'emploi de 2 molécules d'aniline donne le même sel acide, et l'excès d'aniline se retrouve dans l'eau-mère éthérée. L'acide mésaconanilique s'obtient aussi, à l'état de sel de baryum, lorsqu'on dissout le citraconanile dans la baryte (le citraconanile distille à 171-172° sous la pression de 12mm), ainsi que par l'action de l'aniline sur l'anhydride citraconique. La baryte à 100° le dédouble en aniline et acide mésaconique (et non citraconique).

L'action de l'aniline sur l'acide ou sur l'anhydride itaconique fournit un produit que Gottlieb, puis MM. Michael et Palmer ont envisagé comme l'acide itaconanilique (*Bull.*, t. **50**, p. 462). Or, cet acide, comme aussi l'itaconanilide, ne se comportent pas à la manière des anilides, les auteurs le nomment donc *acide pseudo-itaconanilique*. Sa composition est bien $C^{11}H^{11}AzO^3$; mais ni la potasse concentrée ni l'acide chlorhydrique n'en séparent l'aniline; on doit l'envisager comme un acide amidolactonique correspondant à l'acide paraconique :

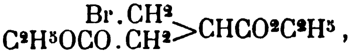


$$\begin{array}{l} C^6H^5.Az{-}CH^2 \\ | \\ CO{-}CH^2 \end{array} > CH.CO^2H;$$



$$\begin{array}{l} O{-}CH^2 \\ | \\ CO{-}CH^2 \end{array} > CH.CO^2H.$$

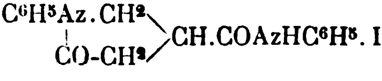
Et de fait il a été obtenu synthétiquement en partant de l'*éther itabromopyrotartrique*



$$\begin{array}{l} Br.CH^2 \\ C^2H^5OCO.CH^2 \end{array} > CHCO^2C^2H^5,$$

obtenu en saturant de gaz bromhydrique une solution alcoolique d'acide itaconique; il distille à 140° dans le vide (12mm). Dissous dans l'alcool et chauffé avec 2 molécules d'aniline à 100°, il a donné du bromhydrate d'aniline et l'acide pseudo-itaconanilique après saponification de l'acide correspondant. Le *chlorure pseudo-itaconanilique* $C^{11}H^{10}AzO^2Cl$ est une masse cristalline, obtenue en traitant par $PCl^5$ l'éther en solution chloroformique et chassant le dissolvant ainsi que l'oxychlorure de phosphore produit par distillation dans le vide. Il régénère très facilement, par l'eau, l'acide fusible à 190°.

*Anilide pseudo-itaconanilique*



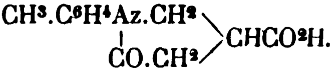
$$\begin{array}{l} C^6H^5Az.CH^2 \\ | \\ CO{-}CH^2 \end{array} > CH.COAzHC^6H^5.$$

Il

se forme par l'action de l'aniline sur l'acide pseudo-itaconanilique à 182° ou sur son chlorure, et a déjà été obtenu par Gottlieb.

ACTION DE LA P.-TOLUIDINE, DE LA PHÉNYLHYDRAZINE ET DE L'α-NAPHTYLAMINE SUR L'ACIDE ITACONIQUE (Osw. SCHARFENBERG). — Ces bases fournissent facilement les dérivés suivants :

*Acide pseudo-itacone-p.-toluidique*



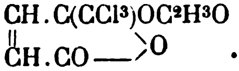
$$\left.\begin{array}{l} CH^3.C^6H^4Az.CH^2 \\ \quad | \\ \quad CO.CH^2 \end{array}\right> CHCO^2H.$$

— Fines aiguilles blanches, presque insolubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool bouillant et dans le chloroforme. Il fond à 184-185°.

*Dérivé phénylhydrazilique* $C^6H^5Az^2H.C^4H^5O.CO^2H$. — Petits prismes fusibles à 193-194°, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alccol bouilant.

*Dérivé α-naphtalidique* $C^{10}H^7Az.C^5H^6O^3$. — Poudre cristalline soluble à l'ébullition dans l'eau et dans l'alcool, fusible à 205-206°. ED. W.

**Sur l'acide acétyle-trichlorophénomalique; R. ANSCHÜTZ** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **254**, p. 152). — Lorsqu'on maintient à 100° une dissolution d'acide trichlorophénomalique dans l'anhydride acétique, et qu'on distille ensuite le dissolvant en excès dans le vide, on obtient un résidu cristallin, qui est l'*acide acétyltrichlorophénomalique* $C^7H^5Cl^3O^4$. Celui-ci cristallise dans l'alcool aqueux en prismes incolores, fusibles à 86°, solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme. Il est indécomposable par l'eau bouillante, tandis que l'eau de baryte le dédouble en chloroforme, acides acétique et maléique, réaction dont rend compte la formule de structure



$$\left.\begin{array}{l} CH.C(CCl^3)OC^2H^3O \\ \| \\ CH.CO \text{———} \end{array}\right> O$$

ED. W.

**Sur quelques combinaisons benzoyliques; O. HINSBERG et L. de UDRANSKY** (*Lieb. Ann. Chim.*, t. **254**, p. 255-258). Les auteurs ont appliqué à divers phénols et amines, la méthode générale de benzoylation indiquée par M. Baumann (*Bull.*, t. **47**, p. 427), méthode qui permet d'isoler ces corps de leurs solutions impures. On agite sans cesse, en refroidissant, la solution avec du chlorure de benzoyle et de la soude en excès (1 partie de chlorure et 10 parties de lessive de soude à 10 0/0). Après quelques minutes, le produit se sépare. Les auteurs ont préparé ainsi le *dibenzoate d'hydroquinone*, lamelles fusibles à 199-200°; le *dibenzoate de résorcine*, fondant à 117°, et celui de la *pyrocatéchine*, lamelles fusibles déjà à 84°. Les diamines donnant ainsi des dérivés dibenzoylés en quantité presque théorique. Celui de l'*o.-phénylène-diamine* $C^6H^4(AzHCOC^6H^5)^2$ est en lamelles fusibles à 280°; celui de la *p.-phénylène-diamine* fond au delà de 300° et celui de la *m.-phénylène-diamine* à 240°. La *dibenzoyle-o.-crésylène-diamine* se forme encore avec une solution ne renfermant que 1/20000 de diamine; elle fond à 263-264°. La *dibenzoyle-αβ-naphtylène-diamine* fond à 291°.

La *triamidobenzine* (1.3.4) donne un tribenzoate qui cristallise en aiguilles fusibles à 260°.

Le *dibenzoyle-o.-amidophénol* forme des lamelles fusibles à 182°; le dérivé *para* fond à 231°.

*Tétrabenzyle-triamidophénol* (1.2.4.6) cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, qui fondent à 256°. ED. W.

## CHIMIE BIOLOGIQUE.

**Sur la présence du mercure dans des tænias rendus par un syphilitique ayant subi un traitement mercuriel; L. OELKERS** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 3316).— Le malade avait été traité par l'onguent mercuriel (en tout 176 grammes, renfermant 59 grammes de mercure); il se débarrassa de deux tænias (T. *mediocanellata*) dont la couleur grise non habituelle attira l'attention. L'analyse y fit reconnaître des quantités appréciables de mercure; d'après l'examen microscopique, ce mercure ne semblait pas être à l'état métallique, sans doute à l'état de sous-oxyde ou de sulfure. L. B.

**Relations entre la constitution chimique et l'action physiologique de quelques sulfones; E. BAUMANN et A. KAST.** (*Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 52-75.) — La *diéthylsulfone* $(C^2H^5)^2SO^2$ est inactive sur l'organisme et passe pour la plus grande partie inaltérée dans l'urine.

Il en est de même de l'*éthylène-diéthylsulfone* $C^2H^4(SO^2C^2H^5)^2$.

La *méthylène-diméthylsulfone* $CH^2(SO^2CH^3)^2$ se produit lorsqu'on oxyde par le permanganate de potassium le sulfure $CH^2(SCH^3)^2$ préparé lui-même par l'action du chlorure de méthyle sur le mercaptan méthylique en présence de potasse : elle cristallise en grandes lamelles fusibles à 142-143°, volatiles sans décomposition; sa solution aqueuse donne par l'eau de brome des aiguilles incolores, fusibles à 234°, ayant pour formule $CBr^2(SO^2CH^3)^2$. Ce corps est sans action physiologique et passe inaltéré dans les urines.

La *méthylène-diéthylsulfone* $CH^2(SO^2C^2H^5)^2$ se comporte comme les corps précédents ; on peut l'isoler dans l'urine en la précipitant par l'eau de brome : on obtient ainsi des aiguilles fusibles à 131°, ayant pour formule $CBr^2(SO^2C^2H^5)^2$.

L'*éthylidène-diméthylsulfone* $CH^3-CH(SO^2CH^3)^2$ se prépare en suivant la méthode générale indiquée par Baumann (*Bull.*, t. 47, p. 520). Elle se présente en cristaux en forme de choux-fleurs, fusibles à 122°, et solubles dans environ 140 parties d'eau à à la température ordinaire. Elle est sans action sur l'organisme et passe en nature dans l'urine.

L'*éthylidène-diéthylsulfone* $CH^3-CH(SO^2.C^2H^5)^2$, expérimentée à la dose de 4 à 5 grammes sur un chien du poids de $9^k$,500, a provoqué chez cet animal de la somnolence et de l'incertitude dans les mouvements ; au bout de six à huit heures l'animal était revenu à l'état normal. Chez l'homme, los effets physiologiques ont été analogues.

La *propylidène-diméthylsulfone* $C^2H^5-CH(SO^2CH^3)^2$ cristallise en grandes lamelles transparentes, fusibles à 97°, solubles à 15° dans 90 parties d'eau. A la dose de 6 grammes elle a provoqué chez un chien de $9^k$,500, au bout d'une demi-heure, de l'incertitude dans les mouvements, puis le sommeil : une heure plus tard l'animal était revenu à l'état normal. On a retrouvé dans l'urine $0^{gr}$,96 de substance inaltérée.

La *propylidène-diéthylsulfone* $C^2H^5-CH(SO^2C^2H^5)^2$ forme de longues aiguilles prismatiques, fusibles à 77°, solubles à 15° dans 126 parties d'eau. Chez un chien de $9^k$,500, elle a été sans action à la dose de 3 grammes; à la dose de 6 grammes, on voit apparaître des symptômes d'intoxication : l'animal chancelle, est pris de faiblesse, s'endort d'un sommeil agité accompagné d'une forte diminution et d'irrégularité des mouvements respiratoires; on pratique la respiration artificielle : au bout de dix heures le sommeil de l'animal devient profond, la respiration régulière; l'animal s'éveille douze heures plus tard et conserve pendant deux jours de l'incertitude dans les mouvements. Pendant les trois jours qu'a duré l'expérience l'urine ne renfermait que des traces de sulfone inaltérée.

*Diméthylsulfone-diméthylméthane* $(CH^3)^2C(SO^2CH^3)^2$. Ce corps cristallise en grandes lamelles, fusibles à 118°, solubles dans

140 parties d'eau à la température ordinaire. A la dose de 6 grammes, chez un chien du poids de 4 kilogrammes, cette sulfone a provoqué au bout de trois heures un peu d'incertitude dans les mouvements; retour à l'état normal une heure et demie plus tard. Sur l'homme, elle est sans action à la dose de 7 grammes. On n'en trouve pas trace dans les urines.

*Diméthylsulfone-éthyl-méthyl-méthane* $(C^2H^5)(CH^3)C(SO^2CH^3)^2$. Grands prismes, fusibles à 74°. Un chien de 9k,500, une heure et demie après en avoir ingéré 6 grammes, a présenté pendant quatre heures une légère incertitude dans les mouvements.

*Diméthylsulfone-diéthylméthane* $(C^2H^5)^2C(SO^2CH^3)^2$. Longues aiguilles fusibles à 132-133°, solubles dans 840 parties d'eau à 15° et dans 20 parties d'eau bouillante. Elle agit chez le chien et chez l'homme exactement comme le sulfonal et avec la même intensité. On doit observer que si la substance est ingérée à l'état solide, son action se prolonge pendant deux ou trois jours; si au contraire elle est ingérée en solution, son effet est moins prolongé: cette différence d'action doit être rapportée au peu de solubilité de la substance. On la retrouve dans l'urine à l'état de traces.

*Sulfonal* (diéthylsulfone-diméthylméthane) $(CH^3)^2C(SO^2C^2H^5)^2$. On connaît les effets hypnotiques de cette substance qui fait maintenant partie des médicaments usuels.

*Trional* (diéthylsulfone-méthyl-éthyl-méthane)

$$(CH^3)(C^2H^5)C(SO^2C^2H^5)^2.$$

Lamelles brillantes, fusibles à 76°, solubles dans 320 parties d'eau à la température ordinaire, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse présente une saveur nettement amère. Elle agit comme le sulfonal, mais plus énergiquement : ingérée en solution à la dose de 3 grammes, elle a provoqué chez un chien du poids de 9k,500, au bout de vingt minutes, de la somnolence, puis un sommeil profond qui dura trois heures et fut suivi pendant quatre heures d'un abattement complet; au bout de quelques heures, retour à l'état normal; rien dans l'urine. Ingérée à l'état solide, cette sulfone produit des effets moins énergiques, mais plus prolongés.

*Tétronal* (diéthylsulfone-diéthyl-méthane) $(C^2H^5)^2C(SO^2C^2H^5)^2$. — Lamelles brillantes, fusibles à 85°, solubles dans 450 parties d'eau froide, présentant une saveur amère et camphrée. A la dose de 2 grammes ingérés à l'état solide, elle provoque au bout de deux heures chez un chien du poids de 8 kilogrammes un sommeil agité qui dure jusqu'au lendemain; le second jour l'animal est comme ivre, il revient à l'état normal le troisième jour. Ingérée en solution, elle provoque un effet hypnotique plus prononcé mais plus passager : on en retrouve à peine des traces dans l'urine.

*Conclusions.* — Parmi les disulfones qui sont détruites ou transformées pendant leur passage dans l'organisme, les seules actives sont celles qui renferment des groupements éthyliques; l'intensité de leur action hypnotique paraît proportionnelle au nombre des groupes éthyle contenus dans la molécule ; enfin les groupes $SO^2C^2H^5$ paraissent donner à la molécule la même activité physiologique que le groupe $C^2H^5$ lui-même.

On doit observer en outre que pour que ces disulfones soient physiologiquement actives, il faut que leur destruction par l'organisme ne soit pas trop rapide : c'est ainsi que le *diéthylsulfone-acétylacétate d'éthyle* $(C^2H^5.SO^2)^2C(CH^3)(CH^2CO^2C^2H^5)$, et le *diéthylsulfone-éthyl-acétylacétate d'éthyle*

$$(C^2H^5.SO^2)^2C(CH^3).CH(C^2H^5).CO^2C^2H^5,$$

qui se décomposent, comme on le sait, avec la plus grande facilité sous l'action des alcalis, à la température ordinaire, en perdant un groupe $SO^2C^2H^5$, sont absolument dépourvues de toute action physiologique. AD. F.

**Sur le dosage de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique; R.-V. JAKSSCA** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 464). — L'auteur propose la méthode suivante, qui n'est qu'une légère modification du procédé de Sjöqvist (*Zeit. f. phys. Ch.*, **18**, 1). 10 centimètres cubes de suc gastrique sont additionnés d'une goutte de teinture de tournesol neutre, puis de carbonate de baryum rigoureusement exempt de chlore, jusqu'à neutralité complète. On évapore au bain-marie ensuite, puis on calcine pour détruire les matières organiques, et on reprend par l'eau : le chlorure de baryum contenu dans la liqueur filtrée est alors dosé à l'état de sulfate.

L'auteur s'est assuré de l'exactitude des résultats obtenus, en opérant en présence du chlorure de sodium, et en présence des acides acétique, lactique et butyrique. L'erreur commise n'a jamais atteint 2 milligrammes. AD. F.

**Sur la composition des graisses solides animales et végétales; R. BENEDIKT** et **K. HAZURA** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 353-357). — Ces auteurs ont appliqué leur méthode d'analyse des huiles (oxydation par le permanganate) à l'huile de palme, au beurre de cacao, à la graisse de porc et au suif de veau ; ils tirent de leurs recherches la conclusion que les graisses végétales renferment de l'acide linolique, tandis que les graisses animales ne contiennent pas d'autre acide gras liquide que l'acide oléique. Par suite, on peut alors résoudre la question de savoir si un acide oléique industriel donné a été préparé au moyen du suif ou au moyen d'huile de palme : un acide provenant du suif ne donnera pas trace d'acide sativique par oxydation. AD. F.

**Nouvelle réaction des albuminoïdes; C. REICHL** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 317-321).— Ces matières albuminoïdes soit en solution, soit à l'état solide, donnent une coloration d'un bleu intense lorsqu'on les additionne de 20 gouttes d'une solution alcoolique d'aldéhyde benzoïque, puis d'un excès d'acide sulfurique préalablement dilué de son poids d'eau, et enfin d'une goutte d'une solution de sulfate ferrique : la coloration se produit lentement à froid, rapidement à chaud.

On peut remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique concentré, et le sulfate ferrique par le chlorure. On peut encore remplacer l'aldéhyde benzoïque par l'aldéhyde salicylique, le chlorure de benzyle ou le phénylchloroformo, mais il faut alors substituer le sulfate ferreux au sulfate ferrique.

La solution bleue donne par les alcalis un précipité brun qui renferme toute la matière colorante; ce précipité est insoluble dans l'eau et se dissout en bleu dans les acides.

La réaction précédente a réussi avec l'albumine d'œuf, la sérine, la caséine, la fibrine, le gluten, la légumine. Elle n'a pas lieu avec les produits de dédoublement des albuminoïdes (leucine, tyrosine, glycocolle, glycérine, asparagine, acides organiques, graisses neutres, hydrates de carbone, phénol, résorcine, naphtol, pepsine, peptones, gélatine). Quant à sa sensibilité, elle est encore très nette avec une solution d'albumine d'œuf 1/16 0/0; elle n'est plus perceptible avec une solution à 1/32e 0/0. AD. F.

**Préparation et propriétés de l'albumine exempte de cendres; E. HARNACK** (*D. ch. G.*, **22**, p. 3046-3053). — L'auteur purifie l'albumine en la transformant en combinaison cuivrique. A cet effet, l'albumine d'œuf bien battue est acidulée fortement par l'acide acétique, afin d'éliminer les globulines, puis filtrée et précipitée par le sulfate de cuivre. Le précipité est bien lavé, dissous dans la soude et précipité par l'acide acétique. On renouvelle plusieurs fois ces dissolutions et ces précipitations, et on décompose finalement la solution alcaline d'albuminate de cuivre par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un précipité floconneux, incolore, qu'on lave jusqu'à ce qu'il commence à se dissoudre dans l'eau. On dessèche enfin à 100° et on pulvérise.

L'albumine ainsi purifiée est presque exempte de cendres; elle n'en renferme que 1 pour 1,000 environ; elle ne contient pas trace de phosphore ni de fer. Elle se dissout dans l'eau, lentement à froid, rapidement à l'ébullition.

La solution aqueuse donne par les acides un précipité insoluble dans un excès d'acide; elle fournit par les sels neutres, et en particulier par le chlorure de sodium, un précipité soluble dans un grand excès d'eau : ce précipité, soumis à l'ébullition avec l'eau, se convertit en albumine cuite.

L'albumine pure donne avec les sels des métaux lourds des précipités d'albuminates insolubles; elle précipite également par l'acide phosphotungstique, ainsi que par le ferrocyanure de potassium. Par contre, elle n'est pas précipitée par les alcalis, l'alcool, l'éther, le phénol, ni par le tannin. Enfin ses solutions aqueuses, évaporées à 100°, fournissent un résidu qui présente toutes les propriétés de l'albumine pure primitive. AD. F.

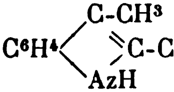
**Recherches sur la décomposition de l'albumine par les ferments anaérobies**; **M. NENCKI** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 506-526). — I. *Produits aromatiques du dédoublement.* — Les recherches de l'auteur ont porté sur la décomposition de l'albumine par trois ferments anaérobies : le bacillus liquefaciens magnus, le bacillus spinosus, enfin le bacille du charbon symptomatique. Nous ne pouvons que renvoyer au mémoire original pour le détail des méthodes de stérilisation et des méthode de cultures employées par l'auteur.

Les fermentations ont duré en moyenne de deux à trois semaines; au bout de ce temps, l'albumine était entièrement liquéfiée; dès le deuxième ou le troisième jour, commence un dégagement d'hydrogène, sans trace de méthane, qui atteint son maximum du cinquième au huitième jour, et qui diminue ensuite, sans être terminé au bout de quatre semaines.

Les trois ferments étudiés ont fourni qualitativement les mêmes produits aromatiques, ainsi que les mêmes produits volatils avec la vapeur d'eau.

Le liquide de culture (préalablement examiné au microscope au point de vue de la pureté du ferment) est additionné d'acide oxalique cristallisé (20 gr. pour 50 gr. d'albumine), puis distillé au tiers de son volume : il passe à la distillation, un mélange des *divers acides gras*, jusqu'à l'acide caproïque inclusivement ; on ne trouve dans le produit distillé ni phénol, ni scatol, ni alcools de la série grasse.

Le résidu de la distillation, évaporé à consistance sirupeuse, laisse déposer de l'acide oxalique, des oxalates alcalins, et un peu de *leucine*. En épuisant les eaux-mères sirupeuses par l'éther, on laisse insolubles des peptones et des *produits basiques* en combinaison avec l'acide oxalique, et on dissout un mélange des trois acides *phénylpropionique*, *p.-oxyphénylpropionique* (hydro-p.-coumarique) et *scatolacétique*. On n'a jamais trouvé d'autres acides que ceux qui viennent d'être mentionnés.

L'acide scatolacétique  $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C\text{-}CH^3 \\ \qquad \gg C\text{-}CH^2\text{-}CO^2H \\ AzH \end{array}\right.$, inconnu jusqu'à ce jour, forme des cristaux peu solubles dans l'eau froide, un peu plus solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique dilué. Il fond à 130°, avec trace de décomposition. Il donne par le chlorure ferrique un trouble blanc, qui passe au rouge-brique par la chaleur : il se dépose par le refroidissement un précipité rouge-brique; si l'on emploie des solutions très concentrées, la coloration peut aller jusqu'au rouge-cerise.

Un réactif plus sensible de l'acide scatolacétique est l'acide nitreux : traité en solution acétique par le nitrite de potassium, il donne immédiatement un magma d'aiguilles jaunes, constituant un dérivé nitrosé $C^9H^7Az(AzO)CH^2\text{-}CO^2H$. Ce dérivé est peu stable : il s'altère lorsqu'on le chauffe avec de l'alcool. Il fond à 135° en se décomposant. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans la ligroïne. Dissous dans le phénol, il donne par addition d'acide sulfurique, si l'on chauffe doucement, une matière colorante brun-rougeâtre, soluble en bleu dans les alcalis (réaction de Liebermann).

L'auteur est porté à conclure de ses recherches que la molécule albuminoïde renferme trois noyaux aromatiques, à l'état de tyrosine, d'acide phénylamidopropionique, et d'acide scatolamido-acétique : dans la fermentation anaérobie, les trois groupes amidogène de ces acides disparaîtraient à l'état d'ammoniaque ; d'où résulterait la formation des trois acides mentionnés plus haut. D'après la quantité de ces acides, l'auteur évalue approximativement les produits aromatiques au dixième en poids de la molécule albuminoïde.

AD. F.

**Recherches sur les gaz qui se dégagent pendant la fermentation de l'albumine; M. NENCKI** et **N. SIEBER** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 526-532). — Les gaz qui se dégagent pendant la fermentation de l'albumine du sérum sous l'action du bacillus liquéfaciens magnus, renferment 2.63 0/0 d'hydrogène et 97.1 0/0 de gaz absorbables par la potasse : ces derniers sont formés d'acides carbonique et sulfhydrique ; ils contiennent en outre une petite quantité d'un produit très odorant, qui paraît être du sulfhydrate de méthyle. AD. F.

**Recherches sur l'hématoporphyrine et la bilirubine; M. NENCKI** et **A. ROTSCHY** (*Mon. f. Ch.* t. **10**, p. 568 574). — Les auteurs ont déterminé par la méthode de Raoult les poids moléculaires de la bilirubine et de l'hématoporphyrine, en employant comme dissolvants le bromure d'éthylène et le phénol pour la bilirubine, l'acide acétique et le phénol pour l'hématoporphyrine. Les nombres obtenus présentent d'assez grandes variations; ils conduisent néanmoins pour ces deux substances isomériques à la formule $C^{16}H^{18}Az^2O^3$.

On sait, d'après Maly, que l'amalgame de sodium convertit la biliruline en urobiline. L'hématoporphyrine est transformée par l'étain et l'acide chlorhydrique en une urobiline très voisine, mais pourtant différente de la précédente ; elle subit la même transformation quand on l'introduit dans l'organisme en injections sous-cutanées : l'urobiline ainsi produite apparaît très rapidement dans l'urine.

La recherche dans les urines des urobilines dérivant de la bilirubine ou de l'hématoporphyrine, peut s'effectuer très simplement : on acidule par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, de 10 à 20 centimètres cubes d'urine, qu'on épuise ensuite par 5 à 10 centimètres cubes d'alcool amylique. La solution amylique doit offrir le spectre de l'urobiline; en outre, additionnée de quelques gouttes d'une solution de chlorure de zinc (préparée en dissolvant 1 gr. de $ZnCl^2$ dans 100 gr. d'alcool absolu saturé d'ammoniaque, et filtrant) elle doit donner immédiatement une belle fluorescence verte.

AD. F.

**Recherches sur la fermentation muqueuse; E. KRAMER** (*Mon. f. Ch.* t. **10**, p. 467-506). — Voici les conclusions de ce long mémoire. La fermentation muqueuse peut s'accomplir au dépens des sucres (saccharose, glucose, galactose, etc.) ou de certains hydrates de carbone (mannite, amidon, etc), pourvu que les liqueurs qui renferment ces substances fermentescibles contiennent en même temps une quantité suffisante de matières albuminoïdes et de substances minérales ; les phosphates alcalins, en particulier, sont indispensables. Les produits de la fermentation sont une matière gommeuse, appartement au groupe des hydrates de carbone, et ayant pour formule $C^6H^{10}O^5$, la mannite et l'acide carbonique.

La formation d'acides lactique et butyrique et d'hydrogène libre dans les produits de cette fermentation, doit être rapportée aux fermentations lactique et butyrique s'accomplissant parallèlement à la fermentation muqueuse, par suite de l'impureté du ferment employé.

Ce ferment lui-même serait différent du micrococcus décrit autrefois par M. Pasteur. Il varierait avec la nature de la matière fermentescible. Les liqueurs contenant du saccharose, en solution neutre ou faiblement alcaline, fermentent sous l'action du *bacillus viscosus sacchari ;* cet organisme se présente en bâtonnets de 1 μ d'épaisseur sur 2,5-4 μ de longueur ; il est légèrement arrondi à ses extrémités et se groupe en chaînes d'une cinquantaine d'articles. Sa température optimum est de 22°.

Les liqueurs acides renfermant du glucose fermentent sous l'action du *bacillus viscosus vini ;* ce ferment forme des bâtonnets de 0,6-0,8 μ d'épaisseur sur 2-6 μ de longueur ; il paraît anaérobie.

Enfin les substances sucrées neutres, telles que le lait, fermentent sous l'influence d'un *coccus* de 1 μ de diamètre, qui a été décrit par M. Schmidt-Mülheim.

La substance gommeuse produite dans la fermentation muqueuse est un hydrate de carbone ayant pour formule $C^6H^{10}O^5$. On peut l'isoler en précipitant la liqueur par l'alcool. C'est une matière blanche, amorphe, s'étirant en fils ; elle ne se dissout pas dans l'eau, mais s'y gonfle ; l'iode ne la colore pas. Les alcalis la dissolvent en se colorant en jaune et en formant avec elle des combinaisons que l'alcool précipite en fines houppes blanches. L'eau de baryte et le sous-acétate de plomb la précipitent. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +195°$. AD. F.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 29.7.90.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

### SÉANCE DU 13 JUIN 1890.

*Présidence de* M. GRIMAUX.

Sont présentés pour devenir membres :

M. TREDEZ, pharmacien à Saint-Omer (Pas-de-Calais), présenté par MM. GATINE et GRIMAUX ;

M. NICASIO SILVERIO, professeur à l'Université de la Havane, présenté par MM. ENGEL et MERMET ;

M. BLAISE (Victor), 2, rue Albouy, présenté par MM. SCHUTZENBERGER et HANRIOT ;

M. DESVIGNES, 57, rue de Nanterre, à Asnières, présenté par MM. SCHUTZENBERGER et HENRIOT ;

M. LANTZ, 34, boulevard Magenta, présenté par MM. SCHUTZENBERGER et HENRIOT ;

M. CARTEREAU, présenté par MM. SCHUTZENBERGER et HENRIOT.

M. le Président donne lecture de la lettre suivante de MM. Scheurer-Kestner et Suilliot :

*A Monsieur le Président de la Société chimique.*

Sur la proposition du Comité d'installation de la classe 45 de l'Exposition de 1889 (*Produits chimiques*, etc.), un certain nombre d'exposants de cette classe ont bien voulu abandonner le reliquat des sommes qu'ils avaient versées pour l'installation de leur exposition.

Le jury de la classe a décidé que cette somme, qui s'élève à 8,000 francs, serait affectée à la Société chimique de Paris, au nom des exposants français souscripteurs, dont j'ai l'honneur de vous remettre la liste. Cette somme serait inaliénable, au même titre que les souscriptions des membres perpétuels de notre Société.

Veuillez agréer, etc.

*Le Tresorier,*
Signé : SUILLIOT.

*Le Président de la classe* 45,
Signé : SCHEURER-KESTNER.

Dans sa séance du 10 juin, le Conseil de la Société a accepté le don qui lui a été offert, et M. le Président a transmis en ces termes les remerciements de la Société :

MONSIEUR,

Le Conseil de la Société chimique a pris connaissance de la lettre ci-jointe que lui ont adressée le président et le trésorier de la classe 45 de l'Exposition de 1889.

Il accepte avec reconnaissance le don des exposants de la classe 45, et dans sa séance du 10 juin, il a voté des remerciements à tous les exposants qui veulent bien, comme vous, contribuer à aider la Société dans les efforts qu'elle fait par ses travaux et ses publications pour contribuer au développement des sciences chimiques en France.

Je suis heureux, Monsieur, d'être auprès de vous l'interprète du Conseil, et je vous prie de vouloir bien agréer l'expression de mes sentiments de parfaite considération.

*Le Président,*

Edouard GRIMAUX.

### Liste des Donateurs.

Adrian.
Arnavon (H.).
Arlot.
Arnoul (C.).
Asselin (E.)
Boggio-Aulagne.
Bourgeois aîné.
Bœuf.
Boutemy.
Beau.
Brequin.
Bardou.
Borrel.
Berthier et Cie.
Bujardet (A.).
Bourdon et Cie.
Boude et fils.
Billault.
Béchamp (A.).
Berthoud.
Chassevant.
Chassaing et Cie.
Cerkel (produits antiseptiques).
Compagnie parisienne des couleurs d'aniline.
Compagnie parisienne des asphaltes.
Compagnie générale de la dynamite.
Compagnie des salins du Midi.
Claudon (G.).
Coez et Cie.
Combier, Deschaux et Cie.
Coignet et Cie.
Collectivité pharmaceutique.
Coux (de la).
Dehaynin (F.).
Durand, Huguenin et Cie.
Deutsch et ses fils.
Duboé, Dausse et Boulenger.
Desnoix.
Dartiguelongue.
Daniel.
Desmarais frères.
Daguin et Cie.
Déclat.
Deschamps frères.
Doix, Mulaton et Wolf.
Esmieu.
Expert-Bezançon.

Fumouze frères.
Fourgault (E.).
Falcony (A.).
Faure (Louis).
Giguet-Leroy.
Grandval.
Genevoix et Cie.
Germot et Lefebvre.
Goussard.
Garnier (Charles).
Gigodot et Laprévote.
Guimet.
Homolle et Blaquart.
Hérubel.
Hatton (E.).
Hardi-Milory et Cie.
Haret.
Holden et fils.
Hardy.
Joudrain et Cie.
Jacquaud et Coignet.
Jullien fils de l'aîné.
Joubert.
Kestner et Cie.
Kuhlmann.
L'Evesque, Bloche et Triouleyre.
Limousin et Cie.
Lepape.
Lenoël.
Le Beuf.
Lamouroux et Cie.
Lorilleux et Cie.
Lefranc et Cie.
Lefebvre (Edouard).
Lefebvre (Théodore).
Labarre et Cie.
Lecat et Cie.
Linet (P.).
Leroy (Ve Ch.).
De Laire et Cie.
Marquet de Vasselot.
Michaud frères.
Malleval et Routtand.
Ménétrel (Léon) et Cie.
Meissonnier (les héritiers de).
Ménier.
Maute, Legré et Cie.
Moret (J.).
Montpillard.
Mines de Bouxviller.
Noël (E.).
Pennès et Boissard.
Perré et fils.
Petit (Stéarinerie de Saint-Denis).
Petit-Miahle.
Picot.
Poulenc frères.
Porlier.
Poly.
Porion.
Péchiney et Cie.
Poulain et Cie.
Ruch et fils.
Rivière et Cie.
Ringaud et Meyer.
Roques et Cie.
Rommel (Ve).
Roudel et Génestout.
Suilliot (H.).
Sancy (E.).
Steiner frères.
Sordes, Huillard et Cie.
Sevoz et Bosson.
Samson et Millaud.
Solvay et Cie.
Société d'Aniche.
Société des matières colorantes.
Société centrale des produits chimiques.
Société des produits chimiques de Saint-Denis.
Société des produits chimiques de Hautmont.
Syndicats des Iodes.
Taillandier.
Tugot frères.
Thomas (J.).
Tancrède.
Tanret.
Vée.
Villemot.
Wéeger et fils.

M. **Rousseau**, poursuivant ses recherches sur les oxychlorures de fer cristallisés et les composés analogues, décrit les oxychlorures de cuivre qu'il vient d'obtenir en chauffant le chlorure cuivrique hydraté en tube scellé vers 150-250°. Le corps principal $CuO.CuCl^2.H^2O$ forme des cristaux volumineux que l'eau froide décompose et transforme en atacamite. L'auteur poursuit des recherches analogues et a déjà obtenu des résultats intéressants avec les chlorures d'étain, d'antimoine et de titane, et avec quelques azotates hydratés.

M. **Friedel** fait remarquer tout l'intérêt qui s'attache à l'étude des composés tels que l'atacamite, qui contiennent à la fois des groupes oxhydriles et de l'eau d'hydratation.

M. **Maumené** rappelle son antériorité de vingt-six ans pour le conseil donné aux chimistes d'étudier les actions chimiques dans leur ensemble. M. Berthelot vient, pour la troisième fois, d'appuyer ce conseil en le reproduisant dans les mêmes termes, au commencement de sa note sur l'action des sulfates alcalins avec l'hydrogène et le carbone.

Il est en désaccord avec M. Berthelot sur les points suivants :

1° M. Berthelot donne une mesure thermochimique prise dans des dissolutions presque à froid. Appliquer cette mesure aux actions à 500° est inadmissible.

2° M. Berthelot donne pour l'hydrogène la formule

$$2SO^3KO + 8H = KO.HO + KS.HS + 6HO.$$

La théorie générale conduit à

$$220H + 55SO^3.KO = (KS)^{19}(HS)^{20.49} + (HS)^{15.31} + 4HO + 36KO(HO)^5.$$

Si l'on traite le produit par $PbO(HO)^{0,88}$ pour 2PbS, il reste à très peu près 2KO ; il devrait n'en rester que 1, d'après l'équation Berthelot.

3° M. Berthelot donne pour le carbone l'équation finale

$$SO^3KO + 4CO = SK + 4CO^2.$$

La théorie générale donne

$$32CO + 5SO^3.KO = 5SK + 20CO^2 + 12CO.$$

Or, M. Berthelot dit avoir obtenu un mélange de 2 volumes de $CO^2$ et 1 de CO, sans en avoir le moins du monde indiqué la source.

Il avait 20 volumes contre 12 et s'est trompé même pour le fait.

M. **Maumené** indique ensuite un moyen d'obtenir HAz. La pyrolyse du chlorure double de platine et d'ammoniaque donne

$$PtCl^2.HCl.H^3Az = Pt + HCl.HAz + 2HCl$$

*presque exactement*. Le chlorhydrate d'HAz peut cristalliser en très beaux prismes orthorhombiques.

M. **Maumené** fait une troisième communication : celle d'une nouvelle méthode pour mesurer le sucre destiné à introduire dans le vin au moment des tirages pour développer un degré de mousse voulu sans exposer à *aucune casse*.

La méthode consiste à peser le vin dans un appareil convenable avant et après l'absorption d'acide carbonique pur et sec. La différence des deux pesées donne le poids d'acide carbonique, et de ce poids on déduit celui du sucre à ajouter.

M. **Béhal**, en son nom et en celui de M. **Choay**, présente un isomère du chloralimide possédant la même grandeur moléculaire. Les auteurs ont réussi à transformer l'isochloralimide en chloralimide sous l'influence de l'iodure de méthyle. De même, le chloralimide se transforme en isochloralimide sous l'influence du brome.

M. **Riban** communique à la Société la suite de ses recherches sur le dosage et la séparation du zinc.

Pour séparer ce métal d'avec le fer et le manganèse, il le précipite par l'hydrogène sulfuré en présence des hyposulfates, le fer et le manganèse restent dans la dissolution où on les dose ultérieurement. Ce procédé exact offre l'avantage de permettre le dosage initial et rapide du zinc sans élimination préalable du fer; en outre, il est applicable en présence de la chaux, qui fait partie de la gangue de certains minerais.

M. **Burcker**, en faisant réagir l'anhydride camphorique sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium, a obtenu un corps fondant à 125°, répondant à la formule $C^{16}H^{20}O^3$, et se comportant comme un acide monobasique. Ce produit se combine à la phénylhydrazine en formant une matière jaune cristallisée.

M. A. **Gorgeu**, après un bref exposé de recherches encore incomplètes sur les suroxydes d'hydrogène, de baryum, de manganèse, d'argent, de cobalt et de plomb, croit pouvoir formuler, sous toutes réserves cependant, la conclusion suivante :

L'oxygène, en sus des protoxydes, renfermé dans les suroxydes métalliques, ne jouit pas dans tous de la même activité oxydante. Cette différence a été observée en mettant les suroxydes en présence de l'acide oxalique dissous et additionné d'acide sulfurique ou phosphorique. Dans ces conditions, un équivalent de $MnO^2$, de $MnO^3$ ou de $Mn^2O^7$ oxyde exactement et constamment 1, 2 ou 5 équivalents d'acide oxalique; l'eau oxygénée ou le bioxyde de baryum n'exercent aucune action oxydante sur ce dernier corps; parmi les suroxydes d'argent, il en existe qui oxydent l'acide oxalique, mais moins régulièrement que ceux de manganèse; dans les autres, l'oxygène paraît complètement inactif, mais présente cette différence avec celui des bioxydes alcalino-terreux qu'il se dégage du mélange acide sans donner naissance à de l'eau oxygénée.

M. **Fiquet**, par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cyanacétique, a obtenu une série de corps nettement cristallisés dont il se propose de déterminer la constitution.

M. **Grimaux** signale, parmi les pièces de la correspondance, deux mémoires de M. **Delaurier** et un traité de chimie appliquée à l'industrie de M. A. Renard.

---

### SÉANCE DU 27 JUIN 1890.

*Présidence de* M. **Lebel**.

Sont nommés membres de la Société :

MM. **Lantz**, **Cartereau**, **Desvignes**, **Blaise**, Nicasio **Silverio**, **Tredez**.

Au nom de la commission des finances, M. G. **Salet** lit le rapport sur les comptes du trésorier pour 1889.

Après cette lecture, M. **Friedel** fait remarquer que, quoique la situation de la Société soit bonne, ses dépenses ont accru plus que ses recettes. Il fait appel au dévouement des membres actuels pour recruter de nouveaux adhérents. Il pense qu'avec quelques ressources supplémentaires, le *Bulletin* pourra arriver à être aussi bien rédigé et aussi complet qu'on peut le désirer.

M. **Combes** présente une observation sur le procédé de perception des cotisations. Il demande que l'on présente la quittance au domicile vrai du membre et en mains propres autant que possible.

M. le Président transmettra ce vœu au Conseil.

La Société approuve les comptes du trésorier et le remercie de son dévouement.

M. **Fernbach**, après avoir rappelé les procédés qui permettent d'obtenir de la levure pure, et qui tous sont fondés sur les principes posés par M. Pasteur, présente un appareil qui lui fournit de 100 à 150 grammes de levure pure pour chaque opération.

Ce qui caractérise cet appareil, c'est qu'il fait arriver de l'air au sein du liquide, ce qui permet à la levure de se développer dans toute la masse.

M. **Lévi**, en faisant passer des vapeurs de chlorure de titane dans un tube de porcelaine chauffé à haute température et contenant des métaux, a obtenu des cristaux très durs, inattaquables à tous les réactifs, sauf la potasse fondante, et qu'il pense être le titane. L'analyse ne lui a pas encore permis de l'établir avec certitude.

M. **Adam** indique un procédé permettant de préparer l'acide dichloropropionique. Il traite l'acide pyruvique par le perchlorure de phosphore et obtient le chlorure $CH^3\text{-}C.Cl^2\text{-}COCl$. En versant ce chlorure dans la glace pilée, on obtient aisément l'acide α-dichloropropionique.

M. Adam recommande, pour avoir un bon rendement dans la préparation de l'acide pyruvique, de chauffer l'acide tartrique avec son poids de bisulfate de potassium, en ayant soin de ne pas dépasser la température de 225°.

M. Adam, dans un autre ordre d'idées, a constaté que la transformation du calomel en chlorure mercurique en présence de chlorures alcalins n'est possible que grâce à l'oxygène de l'air. Il n'y a donc aucun inconvénient à administrer simultanément du calomel et des chlorures alcalins, à cause de l'absence de l'air dans le tube digestif. Il a, d'ailleurs, fait dans ce sens des expériences concluantes.

M. **Friedel** entretient la Société de l'isomérie des hexachlorures de benzine, dont le second a été récemment découvert par M. Meunier. Il pense que cette isomérie est de l'ordre de celles qui ont été découvertes par M. Baeyer pour les acides hydrophtaliques, et qu'il a expliquées à l'aide de ses formules dans l'espace. En adoptant la nomenclature de M. Baeyer, M. Friedel considère l'isomère découvert par M. Meunier comme le composé cis, tandis que 'autre est l'isomère cis-trans.

M. Friedel a réussi à séparer les deux isomères par des cristallisations fractionnées dans la benzine et dans le chloroforme, dans lesquels le dérivé cis est moins soluble. La théorie indique qu'il doit se former un quart de dérivé cis pour trois quarts de dérivé cis-trans. La séparation des deux isomères, qui est assez laborieuse, donne une grande difficulté à ces déterminations pondérales. Néanmoins, M. Friedel a pu obtenir un sixième de la masse totale en isomère cis.

M. Friedel fait un rapprochement intéressant entre la symétrie moléculaire et la symétrie cristalline de ces deux composés. Le dérivé cis, qui possède une symétrie hexagonale, cristallise dans le système cubique ; l'isomère cis-trans, qui prendra une symétrie orthorhombique, cristallise dans le système orthorhombique.

---

## SÉANCE DU 4 JUILLET 1890.

*Présidence de* M. GRIMAUX.

M. MOURGUES, en poursuivant ses recherches sur les sucres, a été conduit à reprendre l'action du perchlorure de phosphore sur la mannite. Il n'a pu obtenir, du moins jusqu'à présent, le corps décrit en 1879 par M. Bell, la mannitotétrachlorhexyne ; mais, entre autres produits, il a obtenu l'hexachlorhydrine de la mannite $C^6H^8Cl^6$ ; il donne quelques détails sur ce corps. L'auteur continue ses recherches.

M. PH.-A. GUYE a traité le fluorène par l'acide iodhydrique et le phosphore, en tubes scellés, dans le but d'obtenir les premiers hydrures de cet hydrocarbure. Il a obtenu dans ces conditions deux corps liquides, l'octohydrure et le décahydrure.

M. Guye signale ensuite une propriété de la température d'ébullition dans le vide (de 20$^{mm}$), qui est approximativement égale à la moitié de la température critique. Le fait est, du reste, une conséquence des théories de M. van der Waals.

M. LE BEL, après avoir observé la décomposition de la solution de l'iodure de triéthylbenzylammonium par la chaleur, a étudié dans les mêmes conditions l'iodure de benzyltriéthylammonium ; ces deux sels se décomposent tous les deux à l'ébullition quand leurs solutions sont concentrées. M. Ladenburg préparait le second sel à 130°, tandis que l'auteur opère à 100°, à cause de la trop grande quantité de produits secondaires qui se forment à 130°, ce qui explique peut-être la divergence de leurs résultats.

Le chloroplatinate fourni par la préparation benzyltriéthylique est composé principalement de l'isomère triéthylbenzylique (α); mais, dans les eaux mères, on observe des plaques octogonales maclées, absolument stables, dont le platine correspond à un sel double de 3 molécules de sel de tétréthylammonium et de 1 molécule de sel de benzyltriéthylammonium. On ne peut constituer ce sel double par synthèse avec l'isomère α et le sel de tétréthylammonium ; il est donc probablement constitué avec un second isomère β, dont l'auteur poursuivra l'étude.

M. Trillat présente un procédé permettant de préparer industriellement l'aldéhyde méthylique. Il fait passer un courant d'air, mêlé à de l'alcool méthylique pulvérisé, sur du coke chauffé au rouge sombre. L'auteur indique quelques applications intéressantes de l'aldéhyde méthylique.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

### N° 79. — Applications de l'oléoréfractomètre (1) E.-H. Amagat et Ferdinand Jean à la recherche des falsifications ; par M. Ferdinand JEAN, directeur du laboratoire de la Bourse du commerce.

L'oléoréfractomètre E.-H. Amagat et Ferdinand Jean est un appareil d'optique destiné à l'essai des huiles, du beurre, des matières grasses concrètes et qui peut être utilisé pour déceler les falsifications auxquelles sont soumises un grand nombre de matières.

Cet appareil consiste en une cuve circulaire métallique, munie de deux tubulures opposées, et fermées par deux glaces parallèles. Sur les tubulures sont vissées, dans le prolongement l'un de l'autre, un collimateur et une lunette.

Au centre de la cuve circulaire est fixé un petit cylindre, en métal argenté, creux, dans les parois duquel sont mastiquées deux glaces formant un angle déterminé.

Une échelle photographique double, transparente, à divisions arbitraires, placée devant l'objectif, à l'intérieur de la lunette, et sur laquelle vient se projeter l'image fournie par le collimateur, sert de mesure.

---

(1) A. Duboscq, constructeur, 55, rue Saint-Jacques, Paris.

Cette image est produite par le bord vertical d'un volet partageant le champ en deux parties, l'une sombre, l'autre lumineuse.

L'éclairage s'obtient en pointant l'oléoréfractomètre dans la direction de la flamme d'une lampe. L'appareil est complété par des robinets de vidange, par un réservoir d'eau, avec robinet de vidange et thermomètre et par une petite lampe mobile servant de régulateur de température.

Au moyen d'une vis de rappel, il est facile de déplacer le volet lorsqu'on fait le réglage de l'appareil. La mise au zéro peut être faite avec un liquide quelconque. Mais les déviations observées varient naturellement avec le liquide qui remplit la cuve.

Le liquide type employé par M. Ferdinand Jean pour déterminer la déviation des huiles, des matières grasses concrètes et du beurre, est une huile à réfraction nulle, préparée spécialement; il est donc important, si l'on veut utiliser les tables et les données établies par M. Ferdinand Jean, de se servir du type qu'il a été conduit à adopter après de longues recherches.

L'essai d'une huile à l'oléoréfractomètre est très simple : on verse dans la cuve de l'huile type à + 22°, de façon à recouvrir les glaces des lunettes, puis on verse de l'eau à + 22° dans le réservoir servant de régulateur de température, on remue l'huile avec un thermomètre et lorsque l'huile et l'eau du réservoir sont à 22° on ferme la cuve avec son obturateur. Dans ces conditions, si l'on verse de l'huile type à 22°, dans le cylindre et qu'on regarde par l'oculaire de l'appareil, on voit que la ligne qui sépare le champ sombre du champ lumineux coïncide avec le zéro A de l'échelle.

Si l'on remplace l'huile type dans le cylindre par une huile quelconque, on observe alors une déviation plus ou moins considérable, à droite ou à gauche du zéro, suivant la nature de l'huile examinée. Les huiles végétales dévient toutes à droite du zéro; les huiles de pied de mouton, de bœuf, de cheval, de spermacéti, dévient en sens contraire, c'est-à-dire à gauche du zéro.

Chaque espèce d'huile donne une déviation caractéristique; ainsi les huiles d'olive dévient de 1 à 2°, l'huile de lin de 54°, le coton de 20°, le colza de 18°, l'œillette de 29°, etc.

L'oléoréfractomètre permet donc, par une simple lecture, de constater la pureté d'une huile. Si l'huile est falsifiée, la déviation s'éloignera plus ou moins du degré spécial à l'huile pure et, selon que la déviation sera diminuée ou augmentée, on aura une donnée sur la nature de l'huile ajoutée frauduleusement.

Les indications fournies par l'oléoréfractomètre doivent toujours être contrôlées par la prise de densité et la détermination du degré thermique au thermoléomètre.

Au moyen de l'oléoréfractomètre, il est facile de reconnaître la margarine ou les matières similaires ajoutées dans les beurres et de distinguer le beurre pur des beurres falsifiés.

Pour l'examen du beurre et des matières grasses concrètes, comme le saindoux, le suif, l'oléoréfractomètre est réglé, toujours avec la même huile type, sur le zéro B de l'échelle et le réglage et les observations sont faites à la température de 45°.

Dans ces conditions les beurres purs dévient de — 35°, tandis que la margarine Mége-Mouriès, par exemple, dévie seulement de — 15°.

Toutes les huiles végétales donnant de fortes déviations à droite, c'est-à-dire en sens contraire de la déviation produite par le beurre pur, les oléo-margarines contenant du sésame ou du coton donnent encore un plus grand écart et les falsifications opérées avec ces substances sont d'autant plus faciles à reconnaître.

La commission nommée par la Société des Agriculteurs de France pour contrôler les résultats annoncés par M. Ferdinand Jean a constaté officiellement que l'oléoréfractomètre a permis de reconnaître nettement le beurre et la margarine purs et les beurres margarinés parmi les échantillons qui ont été examinés au laboratoire des Agriculteurs de France, au moyen de cet appareil.

A la suite d'expériences qui ont été faites le 13 et le 21 mars au laboratoire de la Bourse du commerce, en présence de M. le Secrétaire du Ministre de l'agriculture, de M. Dodé, président de la Chambre des facteurs aux halles, de M. Lhote, chimiste-expert, du D$^r$ Mutter (de Londres) et d'un grand nombre de négociants en beurre, deux commissions nommées par la Société nationale d'encouragement à l'industrie laitière et par la Chambre syndicale du commerce des beurres, ont constaté, par des rapports officiels (1), que l'oléoréfractomètre avait, dans tous les essais, permis de différencier nettement les beurres purs des beurres margarinés.

Avec l'oléoréfractomètre on peut déceler facilement les falsifications du saindoux par la margarine de coton ou par le suif en utilisant les différences de déviations. Le saindoux pur donnant

---

(1) *Bulletin de la Société des Agriculteurs de France*, 1890; *Journal l'Industrie Laitière*, 20 avril 1890.

— 12°,5 et le coton + 20°, une addition de 5 0/0 de coton dans le saindoux est encore très facile à déceler par une diminution de 2°,5 dans la déviation du saindoux.

La falsification par addition de graisse animale, de suif par exemple, est indiquée par une augmentation gauche de la déviation.

L'oléoréfractomètre permet de différencier les graisses animales : le suif de bœuf donne — 16°; celui de mouton — 20°; celui de veau — 19°; le suif de place — 17°; le suif de la Plata — 19°. Il est donc possible avec cet appareil de reconnaître la fraude des suifs destinés à la stéarinerie, ainsi que celle des acides oléiques par l'acide linoléique et les oléines de suint.

En dehors des applications qui viennent d'être indiquées, l'oléoréfractomètre peut encore être employé pour l'examen d'un grand nombre de substances, en utilisant la variation apportée à la valeur de l'indice de réfraction de ces substances par les corps employés à leur falsification; il suffit pour cela de remplacer l'huile type par un liquide approprié lors du réglage de l'appareil; c'est ainsi que M. Ferdinand Jean utilise l'oléoréfractomètre pour l'essai des benzines, pétroles, térébenthines, méthylènes; pour le contrôle des alcools dénaturés, l'essai des essences et des huiles essentielles.

## N° 80. — Appareils de contrôle du travail en sucrerie ; par M. P. HORSIN-DÉON.

Le grand problème en sucrerie est de calculer le sucre qui entre dans l'usine à l'état de betterave, celui qui passe dans les différents postes de l'usine, et celui qui sort de l'usine en sucre, mélasse et résidus, pour, de l'ensemble de ces données, déduire les pertes et tâcher de les éviter.

Les méthodes chimiques servent à doser le sucre dans tous les produits de la fabrication. Mais il faut mesurer ces produits, et, si ces mesures ne sont pas faites d'une manière convenable, on peut commettre de graves erreurs d'évaluation.

C'est dans le but de faire ces mesures dans des conditions plus scientifiques et plus exactes que nous avons créé les appareils que nous allons décrire.

Les betteraves sont pesées par les soins de la régie. On sait donc, par leur analyse souvent répétée, à très peu près exactement la quantité de sucre qui entre dans l'usine.

Cette betterave, découpée en lamelles, est ensuite traitée dans les batteries de diffusion d'où sort un volume de jus qui est mesuré. On en prend la densité pour en avoir le poids, et la teneur en sucre par des essais saccharimétriques. La différence du poids de sucre trouvé dans le jus et de celui trouvé dans la betterave constitue la perte que l'on doit retrouver par l'analyse dans les résidus.

Il est donc de la plus haute importance :

1° De mesurer exactement la quantité de jus tiré de la diffusion;

2° D'avoir à chaque instant la densité du jus;

3° De prélever des échantillons exactement moyens du jus.

Les appareils que nous avons eu l'honneur de présenter à la Société chimique ont pour but de faire ces trois opérations dans des conditions d'exactitude rigoureuse.

*Contrôleur-mesureur automatique.* — Cet appareil est destiné spécialement à enregistrer la quantité de jus tirée de la diffusion, ainsi que l'heure à laquelle on a fait les tirages, les temps d'arrêt de la diffusion, et le moment auquel ont eu lieu ces arrêts, etc., en sorte que le directeur de l'établissement, rien qu'à l'aspect du bulletin sur lequel l'appareil enregistre ces données, juge immédiatement de la régularité du travail ou des accidents qui ont pu arriver à la diffusion. On sait que la bonne marche de l'usine est liée à la bonne marche de la diffusion. Dès lors un contrôle sévère et continu de cet atelier est de première nécessité en sucrerie.

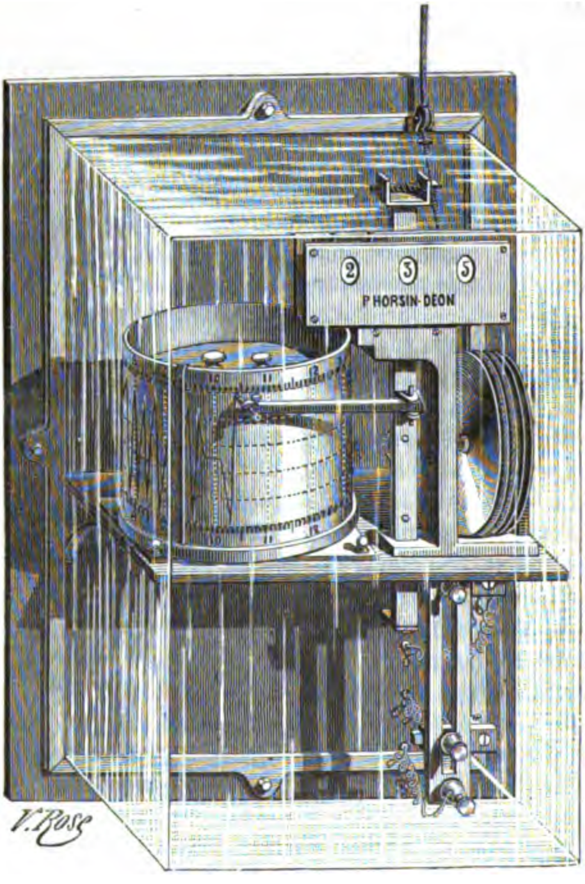
En même temps qu'il inscrit les quantités de jus tirées, l'appareil avertit, par des sonneries électriques ayant un ton différent, du moment où le bac-mesureur dans lequel est fait le tirage se trouve rempli au niveau voulu, ou s'il est vidé complètement. De la sorte, les ouvriers n'ont qu'à ouvrir ou fermer les robinets au tintement des sonneries, ce qui assure la régularité expresse du travail. Enfin, indépendamment de toutes ces sécurités, un compteur marque le nombre de bacs tirés.

Le contrôleur-mesureur automatique se compose essentiellement d'un flotteur placé dans le bac-mesureur dont nous venons de parler et qui, au moyen d'une ficelle, transmet à l'appareil les mouvements d'emplissage et de vidange de ce bac.

Cette ficelle s'enroule sur un rouet à ressort, semblable au rouet des appareils enregistreurs de Watt. Ce rouet est muni d'un pignon qui communique un mouvement vertical à une règle de cuivre munie par derrière d'une crémaillère s'engrenant dans le pignon.

Cette règle de cuivre porte vers son milieu un crayon ou une plume système Richard se déplaçant le long d'un cylindre vertical muni d'un mouvement d'horlogerie, et sur lequel s'enroule le bulletin d'inscription, comme dans tous les appareils de ce genre.

L'extrémité inférieure de la règle porte un talon qui agit sur les contacts électriques des sonneries. Celui du bas, qui correspond à la vidange complète du bac, est fixe. Celui du haut, au contraire, est mobile et se déplace sur une échelle qui permet de régler la sonnerie correspondante au point d'emplissage du bac que l'on désire obtenir. C'est le chef de fabrication qui règle ce contact.



Enfin l'extrémité supérieure de la règle fait marcher le compteur qui marque le nombre de bacs tirés.

Cet appareil rend de très grands services à la sucrerie, car toutes les usines qui le possèdent sont arrivées, grâce à lui, à un travail d'une grande régularité à la diffusion, et par conséquent à un très bon épuisement, et à une diminution dans les pertes de sucre dans les cossettes.

*Densimètre enregistreur.* — Cet appareil enregistre la densité des liquides en mouvement à une température quelconque, corrigée par l'instrument même à la température normale. Il se compose d'une chambre terminée en dessous par une paroi en caoutchouc. Cette chambre est surmontée d'un tube vertical qui supporte une autre chambre semblable à la première, dont la paroi supérieure est également formée par une membrane en caoutchouc. Le tout est plein d'eau et plonge dans un vase vertical où circule le liquide de bas en haut, s'écoulant par débordement à la partie supérieure du vase. De la sorte, la hauteur du liquide dans le vase est constante.

On conçoit donc que, si le liquide est de l'eau, il agit d'une certaine manière sur la membrane en caoutchouc du bas de l'appareil qu'il soulève, la force élastique de la membrane faisant équilibre à la pression de l'eau. La membrane supérieure, poussée par l'eau intérieure, suit le même mouvement et actionne un système de leviers donnant le mouvement à une plume qui se déplace devant un papier mû par un mouvement d'horlogerie.

Si le liquide extérieur, au lieu d'être de l'eau, est du jus plus lourd que l'eau, la membrane inférieure aura un mouvement plus considérable, proportionnel à la densité du liquide, et le déplacement de la plume sera plus considérable et inscrira la densité proportionnelle du jus. Par conséquent, l'appareil inscrira la densité du liquide qui circule dans le vase vertical.

Mais, de plus, il corrigera la différence de densité provenant de la différence de température. Car cette chambre de bronze, pleine d'eau, plongée dans le liquide, en prendra la température exactement comme ferait un thermomètre. Le volume de l'eau dans le thermomètre augmentera donc quand la densité du liquide extérieur diminuera à cause de l'augmentation de température. De plus, ces deux augmentations et diminutions sont de même valeur, car le coefficient de dilatation de l'eau et du jus de diffusion sont sensiblement les mêmes, par conséquent elles se corrigent mutuellement, et si l'appareil marque la densité de 1 avec l'eau à 4°, elle marquera la même densité, quelle que soit la température de cette eau, la correction étant ainsi jointe.

Le densimètre enregistreur peut servir à tous liquides, jus, sirop, alcool, en ayant soin de mettre à l'intérieur un liquide ayant le même coefficient de dilatation que le liquide extérieur.

*Échantillonneur automatique de jus.* — Si dans un bac on place un tube vertical ouvert par les deux extrémités et de la hauteur de ce bac, ce tube s'emplira de liquide en même temps que le bac, et si l'on pouvait à ce moment recueillir son contenu, on aurait un échantillon moyen du liquide contenu dans le bac.

C'est sur ce principe qu'est basée la construction de cet appareil, qui se compose d'un tube en cuivre vertical que l'on fixe dans le bac sur une crépine. A la partie inférieure du tube se trouve un robinet à trois brides, mû par un flotteur, et dont la direction verticale laisse le tube ouvert par les deux bouts, et la direction intermédiaire laisse écouler à l'extérieur le liquide que peut contenir le tube.

On conçoit que le flotteur étant en bas et le robinet ouvert dans sa direction verticale, le tube s'emplit. Le flotteur, qui est libre autour du tube, monte avec le liquide. Enfin, quand le bac est plein, le flotteur rencontre un taquet qu'il soulève et qui agit sur le robinet pour opérer à l'extérieur la vidange du tube dans un vase quelconque où l'on recueille l'échantillon.

A la descente, l'appareil est assez lourd pour permettre la fermeture automatique du robinet et préparer le tube à s'emplir de nouveau.

On peut donc, grâce à cet instrument, recueillir un échantillon moyen chaque fois que le bac s'emplit, tout à fait automatiquement, et sans crainte qu'un bac ait été oublié par l'ouvrier chargé de prélever l'échantillon.

## N° 81. — Action de l'anhydride camphorique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. — Formation d'un composé acide et acétonique ; par M. E. BURCKER.

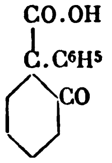
En faisant réagir l'anhydride camphorique $C^{10}H^{14}O^3$ sur $C^6H^6$ en présence de $Al^2Cl^6$, j'ai obtenu, dans des conditions à peu près semblables à celles qui donnent naissance aux acides benzoylpropionique et tolylpropionique, un corps doué de propriétés acides et acétoniques, qui répond à la formule $C^{16}H^{20}O^3$. Séparé de la combinaison sodique à l'aide de l'acide chlorhydrique, il se présente sous la forme de lamelles cristallines très légères, solubles dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, assez difficilement solubles dans la benzine et à peu près complètement insolubles dans l'eau. Ce corps entre en fusion vers 125-126° et présente cette particularité qu'il ne reprend plus l'état cristallin quand on dépasse à peine la température de fusion ; il reste à l'état sirupeux ; à une température un peu plus élevée, il se décompose avant d'entrer en ébullition.

L'analyse de ce produit donne les résultats suivants :

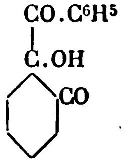
| | I. | II. | Calculé pour $C^{16}H^{20}O^{3}$. |
|---|---|---|---|
| C 0/0................ | 73.3 | 73.49 | 73.846 |
| H 0/0................ | 7.8 | 7.9 | 7.692 |
| O (par différence)..... | » | » | 18.462 |

Il se dissout dans les lessives alcalines et se combine aux bases pour former des sels dont quelques-uns (ceux de cobalt, de nickel, de cuivre, d'argent, etc.) cristallisent facilement. Il se comporte comme un acide monobasique ; j'ai déterminé sa basicité directement et par l'analyse du sel d'argent. Il se combine à la phénylhydrazine en donnant naissance à une combinaison jaune cristallisée.

L'étude incomplète de ce corps ne me permet pas encore de lui assigner une formule de constitution définitive, en la rapportant à celle que M. Friedel vient d'assigner à l'acide camphorique ; elle est probablement l'une des deux suivantes :



I.



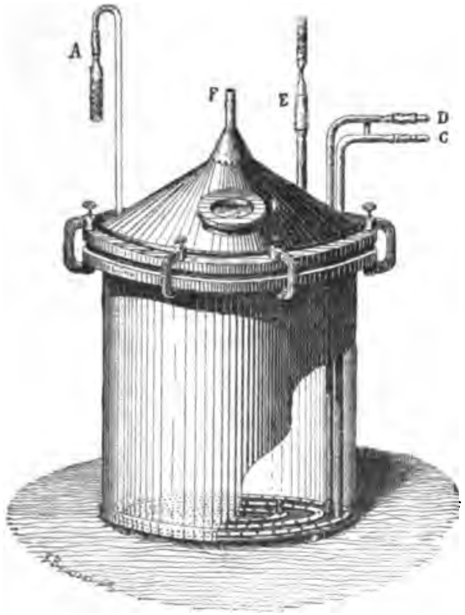
II.

Je puis signaler, dès à présent, en faveur de la deuxième, l'insensibilité du corps vis-à-vis de l'orangé Poirrier n° 3 ; l'analyse de la combinaison formée avec la phénylhydrazine, qui indiquera s'il se produit une hydrazone ou une osazone, permettra sans doute de résoudre la question. J'aurai donc l'occasion de revenir plus tard sur les réactions non encore signalées de ce corps, et j'espère réussir à faire connaître une ou peut-être plusieurs autres combinaisons qui se forment en même temps que lui et que j'ai cru entrevoir dans le cours de mes recherches.

## N° 82. — Sur un nouvel appareil pour la fabrication de la levure pure ; par M. A. FERNBACH.

Les progrès réalisés dans ces dernières années dans la connaissance des questions de fermentation, tant au point de vue théorique qu'au point de vue industriel, rendent nécessaire, surtout dans la fabrication de la bière, l'emploi de la *levure pure*, c'est-à-dire d'une levure produite en prenant comme semence une cellule unique, soit par la méthode des dilutions, soit par la méthode, aujourd'hui connue de tous, de culture sur milieu gélatinisé. Mais lorsqu'on possède une semblable semence, il est très pénible d'arriver à préparer une quantité de levure notable, surtout lorsqu'on veut mettre en fermentation un volume de liquide un peu considérable, comme cela arrive dans une recherche faite en vue d'une application industrielle.

Ayant eu à préparer à maintes reprises une certaine quantité de levures diverses, je me suis servi de l'appareil représenté dans la figure ci-jointe. Cet appareil se compose d'un vase cylindrique en cuivre étamé, portant à son bord supérieur une bague permettant d'y adapter, au moyen de vis de pression, un couvercle muni d'une bague de même dimension, dont la fermeture parfaite est assurée par l'intermédiaire d'un anneau de caoutchouc à section circulaire. Ce couvercle porte des regards (G) diamétralement opposés, qui permettent d'observer l'intérieur de l'appareil ; une tubulure E et trois tubes plongeant dans le fond du cylindre, A, C et D. Le tube A se recourbe à une petite distance du fond et est contourné en un serpentin en spirale, posé à plat et percé de petits trous (B) ; D plonge jusqu'à un centimètre du fond ; C descend dans une petite excavation hémisphérique que présente ce fond.



L'appareil étant chargé de moût houblonné clair, ou de tout autre liquide fermentescible, on le chauffe sur un fourneau ; quand le liquide est près d'entrer en ébullition, on fait passer pendant quelques minutes dans chacun des tubes C et D, munis d'un petit tube en caoutchouc, un courant de vapeur sous la pression de 2 atmosphères, ou sous la pression normale si on ne dispose pas de vapeur sous pression. Aussitôt après l'interruption du courant de vapeur, on bouche les tubes de caoutchouc avec un morceau d'agitateur qu'on vient de flamber dans la flamme d'un bec de gaz ou d'une lampe à alcool. On fait la même opération pour le tube A, auquel on adapte un tube large, rempli de coton et préalablement stérilisé à une température de 180° ; un tube semblable est adapté à la tubulure E, au moment où on éteint le foyer qui chauffe l'appareil, lorsque la vapeur est sortie par cette tubulure pendant une dizaine de minutes.

L'appareil et son contenu étant ainsi parfaitement stérilisés, on le laisse refroidir, ou, si l'on veut aller plus rapidement, on le place dans un bain d'eau, en faisant en même temps ruisseler de l'eau sur le couvercle par l'ajutage F. Pour ensemencer la levure, il suffit de retirer avec précaution, pendant un instant, le tube qui ferme la tubulure E, par laquelle on introduit la semence de levure. Puis, on met ce tube en relation avec un aspirateur ou une petite trompe, et on fait parcourir toute la masse du liquide par un courant d'air, qui entre à travers le coton de la tubulure A et passe par les trous du serpentin.

On arrive ainsi à faire vivre la levure dans un liquide en profondeur, constamment saturé d'oxygène, comme si elle vivait dans ce même liquide étalé en mince couche, c'est-à-dire à exagérer sa vie aérobie et sa multiplication. Il n'est même pas nécessaire que le courant d'air soit continu; il suffit de le faire passer tous les jours pendant quelques heures. Voici deux exemples des résultats que j'ai obtenus en employant un appareil d'une capacité de 20 litres.

Avec 3 kilogrammes de malt, saccharifié à 63-65°, c'est-à-dire à la température qui fournit la plus forte proportion de sucre fermentescible, j'ai préparé un moût qui m'a fourni en huit jours 300 grammes de levure pressée, c'est-à-dire plus du quart du poids de maltose. La levure ensemencée était de la levure de pale-ale, levure haute, très proliférante. Avec une levure basse, extraite d'une lie de bière de Tantonville, j'ai obtenu, dans les mêmes conditions, 200 grammes de levure pressée.

Ce sont là des chiffres assez élevés, et comme rien ne s'oppose à la construction d'appareils de plus grandes dimensions, il est facile de voir qu'avec une batterie d'appareils peu encombrants, on pourrait arriver à fabriquer des quantités de levure suffisantes pour les besoins industriels les plus considérables.

L'extraction de la levure produite dans l'appareil est des plus simples. Après avoir laissé la levure se déposer au fond, on ferme la tubulure A avec un bouchon, et on met la tubulure D en relation avec un vase dans lequel on siphonne le liquide qui surmonte la levure. Puis, après avoir renfermé l'ouverture D, on agite fortement l'appareil de manière à mettre la levure en suspension dans la petite quantité de liquide qui reste, et on le siphonne par la tubulure C dans un vase stérile, dans lequel on peut la conserver pure jusqu'au moment de la mise en levain du moût.

## N° 83. — Sur le dosage et la séparation du zinc en présence du fer et du manganèse; par H. J. RIBAN.

Les procédés proposés, jusqu'à ce jour, pour le dosage difficile du zinc en présence du fer exigent généralement la séparation préalable du fer sous une forme qui le rend impropre à sa pesée immédiate; en outre, ce métal entraîne avec lui des quantités variables de zinc; pour ces motifs, on est obligé de le redissoudre et de le précipiter une deuxième fois avant de procéder enfin au dosage définitif du zinc. On est ainsi conduit au lavage successif de deux précipités gélatineux de fer, opération toujours longue et pénible lorsque ce métal est en quantité notable. De plus, dans l'analyse d'un grand nombre de minerais ferrugineux du zinc, on peut se proposer de doser d'abord ou bien exclusivement ce dernier, le fer, le manganèse, etc., n'ayant souvent qu'une importance secondaire ou nulle. Enfin quelques méthodes mises en œuvre pour le dosage initial du zinc ne permettent pas sa détermination en présence de la chaux, qui fait partie de la gangue de certains minerais.

Le procédé que je propose affranchit de toutes ces difficultés et permet de doser directement le zinc par la méthode pondérabe. Il est basé sur les faits suivants que j'ai établis dans une précédente communication (1) : 1° le zinc, en présence des hyposulfates alcalins ou ammoniacaux, donne par l'hydrogène sulfuré un précipité de sulfure dense, grenu, facile à laver et insoluble à froid dans l'acide hyposulfurique devenu libre; j'ai montré comment on peut ainsi doser rapidement et rigoureusement le zinc; 2° le fer n'est pas précipité en présence des hyposulfates par l'hydrogène sulfuré, et, s'il y a du zinc, celui-ci n'entraîne que des traces de fer.

Pour doser directement le zinc en présence du fer (au maximum ou au minimum) ou du manganèse, on amène la liqueur à un degré de dilution tel qu'elle contienne au plus $0^{gr},1$ de zinc pour 100 centimètres cubes environ, puis on sature par une dissolution de carbonate de soude jusqu'à apparition d'un léger précipité persistant que l'on redissout par quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué. On fait passer dans le liquide *froid* un courant de gaz sulfhydrique ; lorsque la majeure partie du zinc est précipitée, avec du soufre provenant de la réduction du sel ferrique, on ajoute un large excès d'une solution d'hyposulfate de soude, et l'on continue l'action du courant ; les dernières portions de zinc se précipitent, le fer reste en dissolution. Un excès d'hyposulfate ne nuit pas ; il est commode pour ces dosages d'en préparer une solution d'une richesse connue, et l'on en versera, par exemple, le double de la quantité théorique approximativement calculée pour faire le double échange avec le zinc et le fer probables de la dissolution. D'ailleurs, un excès d'hyposulfate dispense de ces précautions.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. **50**, p. 518.

Dans le cas où, après avoir précipité le zinc, on se propose de doser ultérieurement le fer par l'ammoniaque, l'oxyde ferrique entraînant toujours quelque proportion des sels alcalins, il est préférable de substituer à l'hyposulfate de soude celui d'ammoniaque que l'on trouve également dans le commerce (1). La saturation initiale de l'acide libre des liqueurs se fera, dès lors, non plus avec le carbonate de soude, mais avec l'ammoniaque ou son carbonate, jusqu'à ce que la coloration jaune de la solution contenant du fer passe à l'orangé, couleur des sels neutres ou basiques de ce métal.

Le précipité de sulfure de zinc, dense et bien rassemblé, est blanc, souvent grisâtre par suite de la présence de traces de fer qu'il est facile de déterminer rapidement, comme on va le voir. On abandonne le précipité à lui-même durant cinq ou six heures au moins, et on le lave avec de l'eau chaude additionnée de solution d'hydrogène sulfuré par décantation et filtration, ce qui se fait aisément ; il prend ainsi, le plus souvent, une teinte légèrement violacée ; on termine le lavage sur le filtre. Le précipité, calciné avec du soufre dans un courant d'hydrogène (appareil de H. Rose), est pesé : il consiste en sulfure de zinc contenant de très faibles quantités de sulfure de fer, qui le rendent légèrement grisâtre. On détermine rapidement ces dernières en dissolvant le contenu du creuset dans l'acide chlorhydrique, peroxydant par quelques gouttes d'acide azotique, puis, après addition d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque pour s'opposer à la précipitation du zinc, on sursature par l'ammoniaque. La quantité de fer entraînée par le zinc est si faible que l'ammoniaque ne produit à froid aucun précipité, et qu'il faut porter à l'ébullition pour voir apparaître quelques légers flocons de peroxyde de fer, que l'on recueille sur un petit filtre ; on les lave avec de l'eau contenant du sel ammoniac ; c'est l'affaire de quelques instants, le poids de fer entraîné n'étant guère que de 1 milligramme. On transforme par le calcul ce poids de peroxyde en sulfure, et on le défalque du sulfure de zinc précédemment trouvé, ce qui donne le poids net de ce dernier.

---

(1) Dans le cas où l'on veut doser ultérieurement le fer et d'autres corps se trouvant dans la solution, il faut s'assurer que les hyposulfates employés ne renferment pas de la baryte provenant de leur préparation par double échange ; quelques hyposulfates du commerce en contiennent, il suffit pour l'éliminer de faire recristalliser le sel ou de traiter sa dissolution par quelques gouttes d'un sulfate alcalin ou ammoniacal.

Si l'on veut maintenant doser le fer dans les liqueurs débarrassées du zinc, il suffit de les concentrer et de les peroxyder par l'acide nitrique, qui porte immédiatement son action sur le fer, les hyposulfates n'étant que peu oxydables par cet acide. Dans la solution, le fer est précipité, comme à l'ordinaire, par l'ammoniaque, etc.

Voici quelques exemples qui donneront une idée de la valeur de la méthode, qui se recommande par sa rapidité et son exactitude, si l'on veut bien tenir compte des difficultés que présente la séparation rigoureuse du zinc et du fer. Les déterminations ont été effectuées sur des quantités pesées de solutions de chlorure de zinc et de chlorure ferrique dont la composition était rigoureusement connue.

| VOLUME TOTAL des solutions de Zn et Fe traitées par $H^2S$. | ZINC | | DIFFÉRENCE. | FER | |
|---|---|---|---|---|---|
| | métallique contenu dans la solution. | net trouvé. | | métallique présent. | entraîné défalqué du zinc. |
| cc | gr | gr | gr | gr | gr |
| 274 | 0,2121 | 0,2116 | —0,0005 | 0,2288 | 0,0010 |
| 263 | 0,2136 | 0,2135 | —0,0001 | 0,2282 | 0,0008 |
| 612 | 0,4287 | 0,4273 | —0,0014 | 0,2437 | 0,0013 |
| 265 | 0,2155 | 0,2151 | —0,0004 | 0,4537 | 0,0010 |
| 545 | 0,1655 | 0,1653 | —0,0002 | 0,3323 | 0,0018 |
| 525 | 0,3322 | 0,3314 | —0,0008 | 0,1698 | 0,0013 |
| 545 | 0,1738 | 0,1728 | —0,0010 | 0,3502 | 0,0013 |
| 545 | 0,1775 | 0,1764 | —0,0011 | 0,3468 | 0,0012 |
| 500 | 0,2169 | 0,2174 | +0,0005 | 0,3132 | 0,0012 |

La même méthode permet de séparer exactement le zinc d'avec le manganèse ; le sulfure de zinc n'entraîne que des traces impondérables de manganèse.

| VOLUME TOTAL des solutions de Zn et Mn traitées par $H^2S$. | ZINC | | DIFFÉRENCE | MANGANÈSE métallique présent. |
|---|---|---|---|---|
| | métallique contenu dans la solution. | trouvé. | | |
| cc | gr | gr | gr | gr |
| 275.................... | 0,1758 | 0,1756 | —0,0002 | 0,1700 |
| 315.................... | 0,2170 | 0,2171 | +0,0001 | 0,2933 |

Ainsi se trouvent réalisés le dosage direct et la séparation du zinc en présence du fer et du manganèse par un procédé qui permet, en outre, d'opérer en présence de la chaux (dont l'hyposulfate est soluble) que l'on rencontre dans les gangues d'un certain nombre de minerais. J'ai appliqué cette méthode, avec succès, à l'analyse des calamines ferrugineuses ; quand celles-ci sont en même temps plombifères, il convient d'éliminer d'abord le plomb, qui se précipiterait avec le zinc dans l'action de l'hydrogène sulfuré.

### N° 84. — Nouvelle méthode pour mesurer le sucre à employer dans les vins destinés à devenir mousseux avec une force de *n* atmosphères et sans avoir à craindre aucune *casse*; par M. E. J. MAUMENÉ.

La mesure dont il s'agit est faite par deux méthodes : l'une, la seule connue de 1836 à 1858 est celle de François (conseillée par Jacquesson). Cette méthode consiste à réduire 750 grammes de vin au sixième, ou 125 grammes, au bain-marie. D'après mes conseils, les 125 grammes de sirop versés dans une éprouvette, laissent cristalliser du jour au lendemain le *tartre*, mélange de plusieurs sels. On prend alors la densité de la partie sirupeuse, et suivant cette densité on ajoute plus ou moins de sucre.

Les défauts de cette méthode, et de deux ou trois modifications imaginées, même dans les dernières années, sautent aux yeux. La méthode n'a pas fait cesser les coûteux désastres de la *casse*, elle les a même peu diminués.

En 1858, dans mon livre du « Travail des vins », j'ai signalé l'un des défauts les plus graves : celui de ne pas tenir compte du *pouvoir dissolvant*. J'ai indiqué le moyen de mesurer ce pouvoir au moyen d'un appareil dont j'avais fait usage pour une autre étude d'une grande importance (1); et, dans ma seconde édition,

(1) L'action de l'oxygène pur et des vins (action nulle), ce dont se déduisait

je n'ai pas cru nécessaire de dire l'emploi d'un autre appareil connu de tous les « *étudiants* », l'absorptiomètre de Bunsen, un peu plus commode pour la détermination du pouvoir dissolvant, mais où se trouvent toujours les inconvénients graves de la mesure du gaz en volume (corrections de température, pression, etc.).

Aujourd'hui (mai 1890), je puis proposer une méthode, et plus sûre et plus simple, la mesure par les *poids* au lieu des *volumes*.

On sait avec une extrême précision le poids de sucre candi ou sucre *normal*, nécessaire pour produire un poids donné d'acide carbonique.

Il suffit donc de peser exactement l'acide carbonique absorbé par le vin mis à l'étude, pour développer une force de 5, 6 atmosphères, *parfaitement constante.* L'équilibre obtenu, rien de plus facile que de peser l'acide carbonique, si l'on a pesé d'avance le vin et si on le pèse après l'absorption : la différence des poids est rigoureusement le poids de l'acide, si ce corps gazeux a été pris parfaitement *pur*, ce qui veut dire pur même d'eau, ou anhydre.

Dans une bouteille en cuivre argenté, semblable à celle où j'ai conservé souvent du vin pendant plusieurs années (1), on introduit 1 litre de vin (dit de tirage), on ferme la bouteille avec un bouchon métallique percé d'un trou aboutissant à un tube perpendiculaire pouvant recevoir à un de ses bouts un manomètre (Bourdon) marquant jusqu'à 8 atmosphères, et à l'autre bout le tube en cuivre amenant l'acide carbonique d'un réservoir d'acide liquide pur et anhydre.

Le gaz carbonique dont on peut gouverner le dégagement avec toute la lenteur désirable, arrive à la surface du vin, et ne se dissoudrait pas assez rapidement si l'on n'agitait pas constamment la bouteile, soit à la main, soit en la plaçant, comme Gay-Lussac le faisait pour les flacons des essais d'argent, dans un appareil à l'aide duquel on peut la secouer vivement par l'action du pied sur une pédale.

Dans le cas de la secousse entre les mains, il faut plus de temps, mais deux heures au maximum suffisent.

Il est bon de pousser l'absorption jusqu'à l'excès d'une demi-atmosphère en sus du degré demandé. Généralement la pression n'atteint pas son équilibre, ne devient pas tout à fait constante sans redescendre d'un quart à une demi-atmosphère au-dessous du point marqué par le manomètre à la fin des secousses.

---

fatalement l'inactivité de l'oxygène et des matières organiques étudiée par P. Bert et d'autres physiologistes.

(1) Pendant et depuis études avec L. Launay.

Le négociant désire 6 atmosphères : on laisse arriver le gaz, pendant les secousses, à 6 1/4 ou 6 1/2, alors on cesse de secouer ; et l'on voit le manomètre redescendre de 1/4 à 1/2 atmospbère, puis on observe 6,3, 6,4 atmosphères absolument constantes pendant 12 à 48 heures ; on pèse alors la bouteille sans l'ouvrir, sans s'exposer à aucune perte, et l'on a par exemple :

| | | kg |
|---|---|---|
| Bouteille contenant 1000$^{cc}$ de vin, avant $CO^2$ | .............. | 2,324,742 |
| — — après l'absorption | ....... | 2,334,968 |
| Acide carbonique pur absorbé | ............. | 10,226 |

De ce poids on déduit, par un calcul facile, le poids du sucre à employer par litre de vin pour produire la force de mousse demandée.

Deux pesées suffisent pour une détermination mise absolument à l'abri de toute cause d'erreur.

On n'a plus de corrections à faire ; le *poids* est absolument indépendant de la température, de la pression, du degré d'humidité, etc.

On n'a plus à se préoccuper d'une manière quelconque du *pouvoir dissolvant* ni de ses causes. Que le vin soit plus ou moins riche en alcool, en acides, en matières diverses, *pour plus de moitié parfaitement inconnues*, qu'il conserve une dose faible ou grande d'acide carbonique, peu importe, et même il n'importe point. L'absorption est la fonction simple de ce pouvoir dissolvant, et sa mesure exacte est donnée par la seconde pesée.

Une seule condition modifie un peu le résultat du calcul : c'est la production d'un léger excès d'alcool correspondant à l'acide carbonique développé par le sucre. Le calcul indique par exemple 20 grammes de sucre candi.

Déduction faite de 0$^{gr}$,12 ou 6 centièmes convertis en βhydrotriéfine (glycérine), acide tétrabhique (succinique), etc. Ces 20 grammes donnant 9,719 d'acide carbonique, produisent en même temps 10,161 d'alcool, et ce poids représentant 12,7 centimètres cubes en s'ajoutant aux 125 centimètres cubes du vin par litre, augmentent un peu le pouvoir dissolvant et causent une légère diminution de la force de mousse.

On peut calculer cette diminution assez approximativement : elle ne dépasse pas un petit nombre de centièmes et peut à la rigueur être négligée.

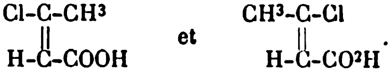
La méthode nouvelle est essentiellement pratique et simple.

Elle l'emporte de beaucoup sur ma méthode par les volumes, et rendra d'une manière sûre, impossible à l'avenir, *toute casse*, excepté celle dont on ne peut se préserver en raison de la fragilité du verre. Malgré tout le talent des verriers, cette fragilité ne peut guère être absolument évitée; heureusement elle est restreinte à moins d'un centième et n'entraine plus les désastres si communs autrefois.

# ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur les dérivés sulfurés de l'acide crotonique; W. AUTENRIETH** (*Lieb. Ann Ch.*, t. **254**, p. 222-252). — L'isomérie entre les acides crotonique et isocrotonique paraît être une isomérie géométrique dans le sens que M. Wislicenus assigne à cette expression. Les deux acides β-chlorocrotoniques donnent lieu à des réactions identiques; ainsi ils ne donnent qu'un seul et même dérivé éthoxylé $CH^3-C(OC^2H^5)=CH.CO^2H$. L'auteur a préparé divers dérivés du même ordre pour voir s'ils présentent des cas d'isomérie. L'isomérie des acides β-chlorocrotoniques envisagés comme isomères géométriques, est représentée par les formules :



$$\begin{matrix} Cl-C-CH^3 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} CH^3-C-Cl \\ \| \\ H-C-CO^2H \end{matrix}.$$

Dans une première note (*Bull.*, t. **49**, p. 139), l'auteur a déjà fait connaître les acides thiophénylcrotonique et thiophénylisocrotonique, ainsi que les dérivés thio-éthylés correspondants. Il décrit ici ces composés avec plus de détails.

Voici en résumé les différences qui caractérisent les deux acides β-thiophénylcrotoniques :

| | Acide thiophényl-crotonique. | Acide thiophényl-isocrotonique. |
|---|---|---|
| Point de fusion.................... | 157-158° | 176-177° |
| Solubilité dans l'alcool froid........ | 1 : 12 | 1 : 50 |
| Sel de baryum, eau de cristallisation. | $1H^2O$ | $2H^2O$ |
| Température de décomposition...... | 157-158° | 176-177° |

La décomposition a lieu à des températures différentes, c'est-à-dire à celle de la fusion, mais le *thiophénylpropylène* produit (avec élimination de $CO^2$) est le même dans les deux cas. Ce thiophénylpropylène $H^2C = C{<}\substack{CH^3\\SC^6H^5}$ est une huile jaunâtre, distillant à 207-208°, volatile avec la vapeur d'eau et douée d'une odeur aromatique spéciale.

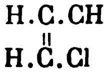
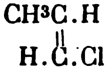
Voici les différences qui caractérisent les deux acides β-thio-éthylcrotoniques. Tandis que l'acide *iso* fond déjà à 92-93° avec dégagement de $CO^2$, l'acide β-thio-éthylcrotonique ne se décompose qu'à 112°.

| | β-thio-éthylcrotonates. | β-thio-éthylisocrotonates. |
|---|---|---|
| Sel de cuivre.. | Soluble dans l'eau. | Insoluble dans l'eau froide. |
| Sel ferrique ... | Amorphe, rouge-brun. | Amorphe, jaune-bronzé. |
| Sel d'argent... | A peu près insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, qui ne le *décompose pas*. | Soluble dans l'eau froide; sa solution est décomposée par l'ébullition, avec précipitation de *sulfure d'argent*. |

Le *thioéthylpropylène* $H^2C = C{<}\substack{SC^2H^5\\CH^3}$, qui se forme par la décomposition de ces deux acides, est une huile volatile, d'une odeur très désagréable, distillant à 109-110°.

ACIDES β-OXYPHÉNYLCROTONIQUES. — Le remplacement du chlore dans l'acide β-chloro-isocrotonique par $OC^6H^5$ ne s'effectue qu'à *130-140°* en chauffant le sel de sodium avec du phénol sodé; la réaction a lieu alors avec une élévation subite de température de 15°. Après destruction du phénol sodé en oxcès par $CO^2$ et élimination du phénol par l'éther, on décompose le sel de sodium par l'acide sulfurique étendu. L'*acide β-oxyphénylisocrotonique* est un peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en petites aiguilles. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il fond à 149° en se dédoublant en $CO^2$ et *β-oxyphénylpropylène*, liquide incolore distillant à 160-162°. Il donne les réactions du phénol. L'acide *β-oxyphénylcrotonique*, dérivé de l'acide chloré fusible à 94°, offre exactement les mêmes caractères, mais son sel de sodium ne se forme qu'*au delà de* 180°. Il n'y a donc qu'un seul acide β-oxyphénylcrotonique, comme il n'y a, ainsi que l'a montré M. Friedrich, qu'un seul *acide β-oxéthylcrotonique* (*Bull.*, t. **41**, p. 588), ce que confirme l'auteur, en ajoutant que la réaction avec l'acide *iso* s'effectue vers 115-120° avec une élévation subite à 135°. L'existence d'un seul dérivé de cet ordre résulte, d'après M. Wislicenus, de l'attraction (ou de la répulsion) entre les groupes $OC^2H^5$ et $CO^2H$, qui fait que dans les deux cas la position relative de ces groupes s'établit de même.

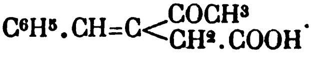
ACIDES CROTONIQUES α-SUBSTITUÉS. — On connaît deux acides α-chlorocrotoniques : l'un fusible à 97°,5, l'autre (*iso*) à 65°,5 (voir Wislicenus, *Bull.* (3), t. **2**, p. 172). Ils fournissent, comme les acides β-chlorés, des *acides thiophénylcrotoniques*. Celui dérivé de l'acide chloré fusible à 97° cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles ; dans l'alcool, en tables. Il fond à 86° et commence à se décomposer à 145-150°. Il est aussi beaucoup plus stable que l'acide β correspondant à l'égard de la potasse et de HCl. Son sel de potassium cristallise en aiguilles déliquescentes, solubles dans 4,8 parties d'alcool ; les sels alcalino-terreux cristallisent difficilement ; le sel d'argent est soluble dans l'eau bouillante. L'acide α-thiophénylisocrotonique cristallise en lamelles nacrées, presque insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, fusibles à 80°. Sa décomposition ne commence qu'à 160°, mais ne devient active qu'à partir de 200°. Son sel de potassium, cristallisable en fines aiguilles déliquescentes, est soluble dans 9,6 parties d'alcool; les autres sels ne diffèrent pas de ceux de l'autre acide α.

Les *thiophénylpropylènes-α*, dérivant de ces deux acides par perte de $CO^2$, sont des huiles distillant, la première à 217-223°, l'autre à 220-228°; il n'a donc pas de différence bien tranchée ; ces deux thiophénylpropylènes correspondent aux deux α-chloropropylènes signalés par M. Wislicenus (*loc. cit.*)  $\begin{matrix}H.C.CH^3\\ \|\\ H.C.Cl\end{matrix}$ bouillant à 33°,2, et  $\begin{matrix}CH^3C.H\\ \|\\ H.C.Cl\end{matrix}$ bouillant à 36°.

Les acides α-chlorotocroniques donnent, par l'action du mercaptide de sodium, des acides thio-éthylcrotoniques huileux, ne présentant pas de différences bien caractéristiques. ED. W.

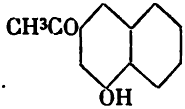
**Sur l'acide benzylidène-lévulique; H. ERDMANN** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **254**, p. 182-218). L'auteur a fait connaître (*D. ch. G.*, t. **18**, p. 3441) sous ce nom un acide $C^6H^5CH{=}C^5H^6O^3$, obtenu en chauffant l'acide lévulique cristallisé (232 gr.) avec de l'aldéhyde benzylique (212 gr.) et de l'acétate de sodium fondu (164 gr.). Il donne, par fixation de $2H^2$ en solution alcaline, un oxyacide-γ que les acides séparent à l'état de benzyle-valérolactone (fusible à 85°).

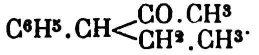
Mais l'action de l'amalgame de sodium fournit, si l'on maintient la solution acide, l'acide *benzyle-lévulique*, par fixation de $H^2$.

Soumis à la distillation, il donne le 3-acéto-1-naphtol, avec perte de $H^2O$ (*Bull.*, t. **50**, p. 315); d'après cela, il constituerait l'acide γ-phényl-β-acéto-isocrotonique  $C^6H^5.CH{=}C{<}\begin{matrix}COCH^3\\ CH^2.COOH\end{matrix}$.

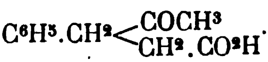
L'acide benzylidène-lévulique $C^{12}H^{12}O^3$ cristallise dans le chloroforme en petits cristaux blancs, fusibles à 125°. Il fond dans l'eau bouillante, puis se dissout pour cristalliser, par le refroidissement, en cristaux aciculaires brillants. Il exige pour se dissoudre 30 à 40 parties d'eau bouillante et 200 parties d'eau froide. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans la ligroïne. Les alcalis bouillants le dédoublent avec élimination d'aldéhyde benzylique; les acides étendus agissent de même. Les *sels de sodium* et de *potassium* sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils cristallisent difficilement. Le *sel de calcium* $(C^{12}H^{11}O^3)^2Ca + 3.5H^2O$ est séparé sous forme d'aiguilles par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse. Le *sel de baryum* cristallise par le refroidissement en longues aiguilles feutrées, renfermant $5H^2O$. Le *sel de magnésium* est gommeux, mais devient peu à peu cristallin. Le *sel de zinc* est un précipité floconneux. Le *sel de cadmium* $(C^{12}H^{11}O^3)^2Cd + 2H^2O$ est une poudre cristalline peu soluble. Le *sel d'argent* est soluble dans l'eau bouillante. Les lévulates solubles donnent avec les sels de la plupart des autres métaux, des précipités insolubles. L'*éther méthylique* distille dans le vide entre 180 et 250°, avec décomposition partielle. Cet éther fixe directement le brome. Traité par BrH fumant, l'acide libre est converti en *acide bromobenzyle-lévulique* fusible à 125-130°. L'anhydride acétique est sans action à 120°. L'acide azotique fumant fournit un dérivé nitré.

3 *Acéto-1-naphtol.*



A côté de ce composé, déjà décrit, qui se forme par la distillation sèche de l'acide benzylidène-lévulique, on obtient un liquide distillable avec la vapeur d'eau, doué d'une odeur d'aldéhyde cinnamique et renfermant $C^{11}H^{12}O$, soit sans doute  $C^6H^5.CH{<}\begin{smallmatrix}CO.CH^3\\CH^2.CH^3\end{smallmatrix}$.

Le *dérivé sodique* de l'acétonaphtol (1.3) se sépare, par l'addition d'un excès de soude, en lamelles d'un jaune d'or. Le *dérivé acétylé* cristallise en courtes aiguilles incolores, fusibles à 108-109°. L'*oxime* $C^{12}H^{11}O^3Az$ cristallise dans l'alcool en prismes; dans le toluène bouillant en petites tables; elle fond à 173-174°.

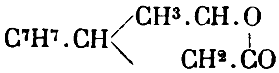
*Acide benzyle-lévulique* $C^{12}H^{14}O^3$, soit  $C^6H^5.CH^2{<}\begin{smallmatrix}COCH^3\\CH^2.CO^2H\end{smallmatrix}$ — On fait agir l'amalgame de sodium à 8 0/0 sur l'acide benzylidène-lévulique délayé dans l'eau, en ayant soin de maintenir toujours la liqueur acide par l'addition d'acide sulfurique étendu. La réduction terminée (après 2 jours par 50 gr. d'acide, 300 gr. d'eau et 700 gr. d'amalgame) on refroidit par l'addition de glace, on sursature par $CO^3Na^2$ qui sépare la benzyle-valérolactone qui a pu se produire si la liqueur a été constamment alcaline. On enlève le reste de cette lactone par l'éther, puis on met l'acide benzyle-lévulique en liberté par l'acide sulfurique étendu. L'acide benzyle-lévulique cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles fusibles à 98-99°. Il distille à 230-235° sous une pression de 40 millimètres. Il n'est pas attaqué par les alcalis bouillants et se dissout dans $SO^4H^2$ avec une couleur jaune, qui passe bientôt au bleu vert foncé. Le *sel de calcium* $(C^{12}H^{13}O^3)^2Ca+3H^2O$ cristallise de sa solution concentrée en mamelons cristallins efflorescents Sa solution donne des précipités avec $Fe^2Cl^6,CuCl^2,HgCl^2$ (lentement) ; elle ne précipite pas les sels ferreux, de nickel et de cobalt. Le sel d'argent se précipite en flocons soyeux, cristallisables dans l'eau bouillante.

L'acide benzyle-lévulique fournit une *oxime* liquide $C^{12}H^{15}O^3Az$, peu soluble dans l'eau, soluble dans les carbonates alcalins et dans les acides.

*Benzylangélicolactone* $C^{12}H^{12}O^2$. — Elle se forme lorsqu'on fait bouillir l'acide benzyle-lévulique sous la pression ordinaire ou par des distillations répétées dans le vide et constitue une huile jaune épaisse, un peu soluble dans l'eau bouillante et s'en séparant par le refroidissement.

*Benzyle-valérolactone* $C^{12}H^{14}O^2$. — L'hydrogénation de l'acide benzylidène-lévulique ou de l'acide benzyle-lévulique, en solution concentrée alcaline fournit l'acide *β-benzyle-γ-oxyvalérique*

$$CH^3.CH(OH).CH(C^7H^7)CH^2CO^2H,$$

qui se dédouble facilement en eau et lactone 

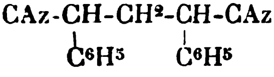
$$C^7H^7.CH\left\langle\begin{array}{l}CH^3.CH.O\\ \qquad\quad\; |\\ \qquad CH^2.CO\end{array}\right.$$

lorsqu'on acidule la solution. On purifie cette lactone par distillation, puis par cristallisation dans le sulfure de carbone ou dans le toluène. Elle fond à 86°; elle est un peu soluble dans l'eau bouillante. Les alcalis et les terres alcalines la transforment à chaud en *benzyloxyvalérates*.

Le *sel de baryum* $(C^{12}H^{15}O^3)^2Ba+2H^2O$ est peu soluble et cristallise en prismes ou en tables hexagonales. Le sel de calcium, très soluble, forme, par évaporation à chaud, un amas de prismes microscopiques blancs, avec $4H^2O$ ou, par évaporation sur l'acide sulfurique, de grands prismes contenant $3H^2O$. La solution concentrée, neutralisée à 0° par HCl, se prend en prismes étoilés, fusibles à 55-56° qui constituent l'acide libre $C^{12}H^{16}O^3+H^2O$. Ces cristaux se liquéfient dans le vide sec, puis le produit se concrète de nouveau et fond alors à 75-76°. Cet acide se dissout dans l'eau bouillante et y cristallise sans altération; mais une trace d'un acide minéral provoque sa transformation en lactone. ED. W.

**Sur la phénylangélicolactone; H. ERDMANN** (*Lieb. Ann. Chim.*, t. **254**, p. 218-222). — Tandis que les angélicolactones α et β sont facilement transformées en acide lévulique, surtout la première, par l'action de l'eau bouillante, la benzylangélicolactone, signalée dans le mémoire précédent, n'est pas modifiée. C'est pourquoi l'auteur a voulu soumettre à l'action de l'eau, une autre lactone aromatique non saturée, l'α-phénylangélicolactone qui se forme par la distillation de l'acide α-phényl-lévulique. Cette lactone résiste également à l'action de l'eau bouillante, d'où elle cristallise de nouveau. Elle distille entre 205 et 210° et cristallise dans un mélange de ligroïne et de sulfure de carbone en grandes tables limpides, fusibles à 53°. ED. W.

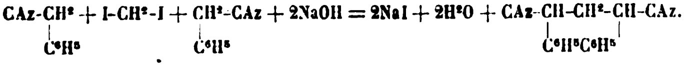
**Sur le cyanure de diphényltriméthylène symétrique et l'acide diphénylglutarique correspondant; N. ZELINSKY et M. FELDMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3289). — Le nitrile diphénylglutarique symétrique



$$\mathrm{CAz\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{CH}\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{CH}\text{-}CAz}$$

contient deux atomes de carbone asymétriques, on pouvait donc espérer l'obtenir sous deux formes; c'est ce qui a poussé les auteurs à le préparer.

Ils y sont arrivés par l'emploi de la méthode de Victor Meyer (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p. 123). On mélange quantités correspondantes de cyanure de benzyle et d'iodure de méthylène et on ajoute, par petites portions, la quantité théorique de soude fondue, puis pulvérisée. On chauffe quelques instants à feu nu le ballon en relation avec un réfrigérant ascendant, puis on retire le feu quand la réaction devient tumultueuse; quand elle s'est calmée, on chauffe à nouveau à l'ébullition pendant 10 à 15 minutes. La réaction est la suivante :



$$\mathrm{CAz\text{-}\underset{C^6H^5}{CH^2} + I\text{-}CH^2\text{-}I + \underset{C^6H^5}{CH^2}\text{-}CAz + 2NaOH = 2NaI + 2H^2O + CAz\text{-}\underset{C^6H^5}{CH}\text{-}CH^2\text{-}\underset{C^6H^5}{CH}\text{-}CAz.}$$

On laisse refroidir le mélange, puis on décante la partie huileuse et on lave à l'éther les cristaux d'iodure de sodium. On joint la solution éthérée au liquide décanté, on chasse l'éther au bain-marie, puis on distille toute la masse dans la vapeur d'eau pour se débarrasser de l'excès d'iodure de méthylène et de cyanure de benzyle. Il reste une huile plus lourde que l'eau que l'on sépare de ce liquide et qu'on traite par l'alcool bouillant qui la dissout. Il se sépare par refroidissement de petits cristaux fondant à 70-71° et qui constituent le nitrile cherché ; le rendement est satisfaisant.

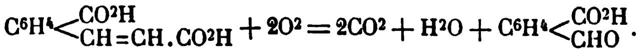
*Acide diphénylglutarique symétrique.* — Quand on veut avoir l'acide lui-même, on ajoute une solution de potasse concentrée à la solution dans un peu d'alcool de l'huile qui était restée dans le ballon et l'on chauffe tant qu'il se dégage de l'ammoniaque.

L'acide libre fond à 164°. L. BV.

**Sur l'apiol ; J. GINSBERG** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 323). — En oxydant l'isoapiol par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, l'auteur a précédemment obtenu (*Bull.*, 3e série, t. **1**, p. 430) un acide fusible à 252° en se décomposant, dont il décrit la préparation et qu'il appelle acide aponique. Dans les mêmes conditions, l'apiol n'est pas oxydé.

L'acide aponique, dont la formule semble être $C^{14}H^{12}O^{6}$, ou $C^{14}H^{10}O^{6}$, est bibasique et ne renferme plus les deux groupes méthoxyle de l'isapiol. Il est extrêmement stable vis-à-vis des divers réactifs (acides sulfurique et nitrique, chlorure de phosphore, chlore, brome, acide chromique). Ses sels de calcium, de baryum et d'argent constituent des précipités amorphes. L'éther ne se produit pas par l'action du gaz chlorhydrique sur la solution alcoolique, mais par celle de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent. Il fond à 119-120° et est sans action sur l'hydroxylamine et la phénylhydrazine. O. S. P.

**Oxydation de l'acide o.-cinnamylique ; E. EHRLICH** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 574). — En traitant une solution alcaline d'acide o.-cinnamylcarbonique par le permanganate de potassium à la température ordinaire, tant que ce réactif se décolore, on obtient de l'acide o.-aldéhydophtalique (50 0/0 de l'acide cinnamylcarbonique), suivant l'équation :



$$C^6H^4<\begin{matrix}CO^2H\\CH=CH.CO^2H\end{matrix} + 2O^2 = 2CO^2 + H^2O + C^6H^4<\begin{matrix}CO^2H\\CHO\end{matrix}.$$

AD. F.

**Action de la phtalimide potassique sur quelques combinaisons halogénées contenant de l'oxygène ; C. SCHMIDT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3249). — Ce mémoire renferme la suite d'un travail de Gœdeckemeyer (*Bull.*, 3e série, t. **1**, p. 94).

Le bromure de m.-nitrophénacyle $AzO^2.C^6H^4.CO.CH^2Br$ réagit sur la phtalimide potassée au bain-marie en donnant la *nitrophénacylphtalimide*, qui fond à 204° après cristallisation dans l'acide acétique chaud. Ce corps est très stable et n'est attaqué ni par l'acide chlorhydrique, ni par la potasse aqueuse à l'ébullition.

La bromopropiophénone, obtenue par l'action du brome sur la propiophénone en solution acétique, fournit de même le dérivé correspondant, mais la réaction n'a lieu que vers 166-170°. La *phtalimidopropiophénone* $C^6H^5.CO.C^2H^4.AzC^8H^4O^2$, ainsi préparée, cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 85°, très solubles dans l'éther. Elle est transformée par la potasse en un sel de l'acide phtalamique correspondant $C^6H^5.CO.C^2H^4AzH.CO.C^6H^4.CO^2H$, lequel fond à 140°. L'acide chlorhydrique concentré le dédouble à l'ébullition en acide phtalique et *amidopropiophénone*

$$C^6H^5.CO.C^2H^4.AzH^2.$$

La base libre est facilement altérable, mais ses sels cristallisent très bien.

Le β-bromophénéthol réagit également avec la phtalimide potassée chauffée au bain d'huile vers 200°, en donnant la *phénoxéthylphtalimide* $C^6H^5.O.CH^2.CH^2.AzC^8H^4O^2$, qui fond à 129-130° et se dissout facilement dans l'alcool, la benzine et le sulfure de carbone. La potasse la transforme en acide *phénoxéthylphtalamique*, fusible à 125°, et qui retourne facilement à l'état d'imide en perdant de l'eau, même quand on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, tandis qu'une autre portion se dédouble en acide phtalique et *phénoxéthylamine*. Cette base est très stable, fond à 215° et peut être distillée ; elle absorbe énergiquement l'acide carbonique de l'air.

La phtalimide potassée ne réagit pas même à 250° avec l'α-chloroquinoléine; on ne peut donc ainsi obtenir de dérivés amidés dans le noyau pyridique.

Avec le chlorure de picryle, la réaction est très vive ; il en résulte de la picrylphtalimide $C^6H^2(AzO^2)^3AzC^8H^4O^2$, fusible à 259°.

O. S. P.

**Recherches sur la quercétine et ses dérivés** (V); **J. HERZIG** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 561-568). — En répétant la préparation de la xanthorhamnine par la méthode de Liebermann et Hörmann (*D. ch. G.*, t. **1**, p. 1618) l'auteur a constaté que les baies de nerprun fournissent tantôt de la xanthorhamnine (glucoside de la rhamnétine), tantôt une combinaison moléculaire de cette xanthorhamnine et de quercétine. Il désigne sous le nom dans les mêmes conditions une identité semblable, et il a choisi pour cette étude les cétones isomériques :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}\underset{p.}{C^6H^4}CH^3 \quad \text{et} \quad CH^3\underset{p.}{C^6H^4}\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5.$$

La première de ces cétones, la p.-méthyldésoxybenzoïne ou p.-tolylbenzylcétone est déjà connue ; elle cristallise en lamelles blanches, fusibles à 109° et donne, par oxydation au moyen de l'acide nitrique, les acides p.-toluylique et téréphtalique. La seconde a été préparée par l'auteur au moyen du chlorure de l'acide p. $C^6H^8<\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^2COOH\end{smallmatrix}$ qui a été transformé en cétone par l'action du chlorure d'aluminium en présence de benzine. Ce composé cristallise dans une forme différente que son isomère et fond à 94°.

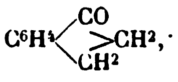
L'auteur a préparé en outre les oximes de ces deux cétones : l'*oxime de la p.-tolylbenzylcétone* $C^{15}H^{15}AzO$ s'obtient en faisant bouillir la cétone pendant douze heures en solution alcoolique avec l'hydroxylamine ; elle est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, fusibles à 131°.

La p.-xylylphénylcétone se distingue de son isomère en ce qu'elle ne fournit pas d'oxime dans les mêmes conditions ; mais elle en donne facilement en opérant d'après la méthode décrite par Auwers (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 604). — L'oxime en question se présente sous la forme de cristaux blancs, fusibles à 109° ; chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle régénère de l'hydroxylamine.

Les deux cétones étudiées sont donc isomériques et non identiques. F. R.

**Sur le truxène et quelques dérivés de la truxone ; C. LIEBERMANN** et **O. BERGAMI** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 317). Quand on traite l'acide α-truxillique par l'acide sulfurique concentré, on obtient une substance de composition $(C^9H^6O)^n$, à laquelle l'auteur a donné le nom de *truxone*. La réduction la transforme en un hydrocarbure $(C^9H^6)^n$, dont le point de fusion est au-dessus de 360°. L'oxydation du truxène le transforme en une quinone, qui cristallise dans le cumène en belles aiguilles jaunes fondant au-dessus de 360°. Cette substance n'a pas encore été analysée, à cause du faible rendement (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 785).

Hausmann a obtenu tout récemment (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2023) par la déshydratation de l'α-*hydrindone*

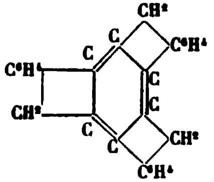


$$C^6H^4<\begin{smallmatrix}CO\\CH^2\end{smallmatrix}>CH^2,$$

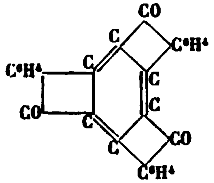
un produit de formule $(C^9H^6)^x$ qui, par ses propriétés, semble absolument identique au *truxène*. Il en résulte que la *truxone* doit être une *indone* polymérisée de la même manière.

Dans son premier mémoire, l'auteur a donné à la *truxone* la formule $(C^9H^6O)^2$, parce qu'il la rattachait à l'acide α-truxillique qu'il considérait comme étant $(C^9H^8O^2)^2$. Les expériences d'Hausmann le conduisent actuellement à admettre les deux formules $(C^9H^6O)^3$ pour la *truxone* et $(C^9H^6)^3$ pour le *truxène*.

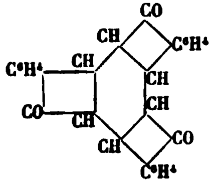
En effet, le truxène n'est autre qu'une *tribenzylènebenzine*



car l'oxydation la transforme en *tribenzoylènebenzine*, autrefois décrite par Gabriel et Michael (*Bull.*, *t.* [illegible], p. 93).



Les auteurs ont préparé la tribenzoylènebenzine avec le truxène d'Hausmann et le leur, et ils l'ont identifié avec le produit de Gabriel et Michael. Quant à la truxone, elle doit être le dérivé hexahydrogéné de la *tribenzoylènebenzine*

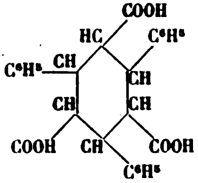


Truxone.

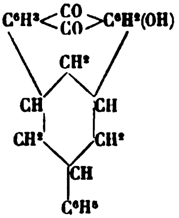
On n'a pas réussi à transformer la *truxone* en *tribenzoylène benzine* par l'oxydation ; mais on a obtenu un peu de ce produit dans la fusion de la truxone avec la potasse.

La *truxone* peut être transformée en trioxime, mais cette trioxime est instable et se transforme aisément en un anhydride. La trioxime donne avec l'anhydride acétique un dérivé triacétylé $(C^9H^6{=}Az{-}OC^2H^3O)^3$, qui fond à 261°.

Il résulte de la nouvelle formule de la truxone que l'acide α-truxillique doit avoir pour constitution :

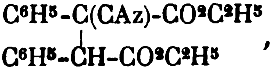


Quand on fond avec précaution la truxone avec de la potasse caustique, il se forme un produit d'oxydation $C^{26}H^{16}O^3$, qui fond à 266° et qui donne un dérivé monoacétylé fondant à 180°. Les auteurs donnent à ce produit comme constitution :



Ils le nomment *dihydrodiphényldioxyanthraquinone*. L. BV.

**Sur la formation de dérivés du dibenzyle par condensation ; O. POPPE** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 113). — Lorsqu'on fait agir le cyanure de potassium en solution dans l'alcool aqueux sur l'éther phénylbromacétique $C^6H^5.CHBr.CO^2C^2H^5$ en chauffant au bain-marie, il se dépose une huile brune qui, enlevée par épuisement à l'éther, ne tarde pas à cristalliser. Elle constitue alors l'*éther diphénylcyanosuccinique*

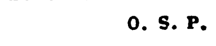


$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}C(CAz)\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; | \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array}$$

, qui fond à 105°. L'éther diméthylique correspondant, obtenu de même par le phénylbromacétate de méthyle, fond à 101°.

Cet éther est peu stable et est facilement saponifié en donnant, avec perte de $CO^2$, de l'éther diphénylsuccinique, dont la formation avait déjà été signalée dans cette réaction par Franchimont sans pouvoir être expliquée.

Cependant, en le chauffant vers 50-60° avec de l'acide sulfurique concentré, on le transforme en l'amide



$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}C(COAzH^2).CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; | \\ C^6H^5\text{-}CH.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

, qui fond à 157° et que l'on peut saponifier en la chauffant à 100° avec de l'acide chlorhydrique. L'acide libre ainsi obtenu $C^{17}H^{15}O^5Az$ fond à 190°. O. S. P.

**Sur quelques dérivés de la cantharidine; F. ANDERLINI** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 485). — La cantharidine a été peu étudiée jusqu'ici et, malgré les résultats importants obtenus dans les travaux de Piccard et Homolka, sa constitution n'est pas encore bien déterminée.

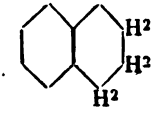
Les recherches d'Homolka pouvaient faire supposer que la cantharidine réagirait avec la phénylhydrazine, et l'auteur a obtenu en effet une hydrazone correspondant à la cantharidoxime, mais il se forme en même temps dans la réaction une seconde substance plus azotée, dont la constitution n'est pas déterminée.

La *cantharidephénylhydrazone* ($C^{10}H^{12}O^3.C^6H^5Az^2H$) s'obtient en chauffant pendant deux heures 1 partie de cantharidine avec 4 parties de phénylhydrazine et 2 parties d'acide acétique à 50 0/0 au bain d'huile à 135-140°. Le produit de la réaction, cristallisé dans la benzine, puis dans l'alcool, fond à 237-238°. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acétone, d'où il se sépare en cristaux rhombiques. La seconde substance, qui se forme dans cette réaction, fond à 130-131° et se présente sous la forme de cristaux incolores, facilement solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool; elle correspond à la formule brute $C^{16}H^{21}Az^8O^2$. Lorsqu'on chauffe la cantharidine en tube scellé à 180° pendant sept à huit heures avec 10 parties d'une solution alcoolique saturée d'ammoniaque, et qu'on évapore la solution, il se dépose des cristaux fusibles à 200-201°, de la formule $C^{10}H^{12}(AzH)O^3$.

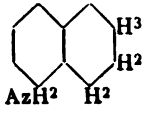
Ce nouveau corps est facilement soluble dans l'eau bouillante et l'alcool, moins soluble à froid; il se dissout aussi dans les acides concentrés et renferme, comme l'indique sa formule, un groupe imide à la place d'un des 4 atomes d'oxygène de la cantharidine.

L'auteur se réserve la suite de ces recherches. F. R.

**Dédoublement de la tétrahydronaphtylène-diamine 1.5 ac en ses composants optiquement actifs; E. BAMBERGER** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 291). — Parmi les bases hydrogénées dérivées de la naphtaline, qui ont été décrites dans les mémoires précédents de l'auteur, l'α-tétrahydronaphtylamine ac et la tétrahydronaphtylène-diamine 1.5 ac renferment des atomes de carbone asymétriques :



et



Ces deux substances sont inactives au point de vue optique, comme on pouvait le supposer, puisque, d'après leur formation, elles représentent des combinaisons de molécules enantiomorphes. Comme dans l'état actuel de nos théories, la préparation artificielle de toute substance optiquement active présente de l'intérêt, l'auteur a cherché à décomposer les combinaisons en question en leurs constituants, qui devaient avoir des propriétés optiques de même valeur et contraires.

Il s'est occupé d'abord de la diamine, qu'il a introduite dans une solution d'acide tartrique droit en quantité suffisante pour former le bitartrate ; la base se dissout et laisse déposer par évaporation un sirop qui cristallise lorsqu'on y introduit un fragment très minime de tartrate de conicime. Les cristaux bien séparés des eaux-mères furent traités en solution dans l'éther par de l'acide chlorhydrique gazeux et transformés en chlorhydrate qui fut purifié. Le sel obtenu, cristallisé en prismes brillants, dévie le plan de polarisation à gauche $[\alpha]_D = -7°, 29' 50''$.

Les eaux-mères, séparées des cristaux de bitartrate, laissent déposer au bout de plusieurs mois des aiguilles brillantes qui furent transformées comme ci-dessus en chlorhydrate. Les cristaux obtenus dévient le plan de polarisation à droite

$$[\alpha]_D = +8° 8' 49''.$$

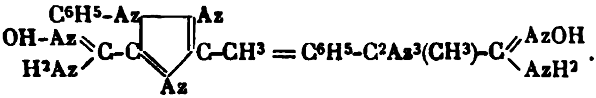
On voit que ces valeurs coincident à peu près ; si elles ne sont pas tout à fait semblables, cela vient sans doute du fait que l'on a dû employer, faute de produits, des solutions très étendues et que les minutes seules ont pu être lues.

L'auteur se propose d'examiner aussi ces substances au point de vue cristallographique. F. R.

**Sur des amidoximes et des azoximes des séries du triazol et du tétrazol ; J.-A. BLADIN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1748). — L'auteur, ayant entre les mains des nitriles de la série du triazol, dont il a indiqué la préparation dans des mémoires antérieurs (*Bull.*, t. **45**, p. 185), leur a appliqué la série de réactions qui a été découverte par M. Tiemann (*Bull.*, t. **44**, p. 390 ; t. **45**, p. 830 ; t. **46**, p. 593).

Il les a transformés en *amidoximes* à l'aide de l'hydroxylamine ; ces amidoximes, traitées par un anhydride acide, donnent un dérivé qui, traité par un excès de cet anhydride à l'ébullition, se transforme en *azoxime*.

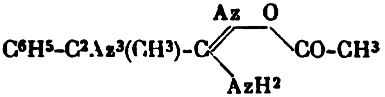
*Phénylméthyltriazénylamidoxime*



$$C^6H^5\text{-}C^2Az^3(CH^3)\text{-}C\begin{matrix}\diagup AzOH \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}.$$

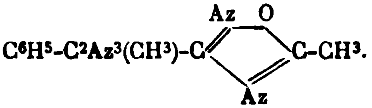
Cette base, dont la préparation a été décrite dans un mémoire antérieur (*D. ch. G.*, t. **19**, p. 2602), donne un chlorhydrate cristallisé et un chloroplatinate $(C^{10}H^{11}Az^5O.HCl)^2PtCl^4$ qui fond à **200-201°**.

Quand on traite cet amidoxime à froid par un excès d'anhydride acétique, on obtient son dérivé acétylé sous forme d'aiguilles blanches fondant à 148°. Ce dérivé acétylé



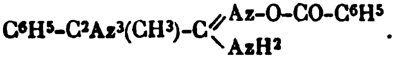
$$C^6H^5\text{-}C^2Az^3(CH^3)\text{-}C\begin{matrix}\diagup Az\text{—}O\text{—}CO\text{-}CH^3 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}$$

traité pendant dix minutes par l'anhydride acétique en ébullition, perd 1 molécule d'eau et se transforme en *phénylméthyltriazénylazoximéthényle*



La liqueur acétique est versée dans l'eau ; il se précipite une huile, qu'on lave à la soude et qui, peu de temps après, se prend en masse. La nouvelle combinaison, recristallisée dans l'éther, se présente sous la forme d'aiguilles fondant à 105°,5, très solubles dans la benzine et l'alcool, assez solubles dans l'éther, difficilement solubles dans l'eau. Cette azoxime est soluble dans les amides, mais insoluble dans la potasse.

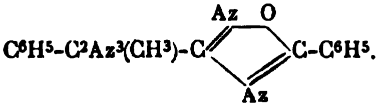
*Benzoylphénylméthyltriazénylamidoxime*



$$C^6H^5\text{-}C^2Az^3(CH^3)\text{-}C\begin{matrix}\diagup Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}.$$

Ce corps est obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur la *phénylméthyltriazénylamidoxime*. Il fond à 183-183°,5.

*Phénylméthyltriazénylazoximebenzényle*

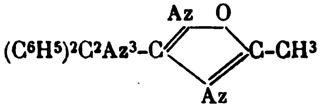


Ce composé se produit quand on chauffe le précédent au-dessus de son point de fusion ; il fond lui même à 166-167°.

*Diphényltriazénylamidoxime* $(C^6H^5)^2\text{-}C^2Az^3\text{-}C\langle{}^{AzOH}_{AzH^2}$. — On dissout le diphénylcyanotriazol dans l'alcool, et on y ajoute la quantité calculée d'hydroxylamine en solution aqueuse, provenant de la décomposition de son chlorhydrate par la quantité correspondante de soude ; on maintient le mélange quelque temps à une douce chaleur.

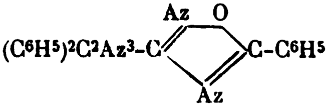
Le nouveau corps forme des cristaux incolores, fusibles avec décomposition à 213°,5-214°. Ce corps se dissout également dans les acides et dans les alcalis ; il donne avec le chlorure ferrique la coloration rouge foncé, caractéristique des amidoximes.

Son *dérivé acétylé* fond à 176-177°. L'ébullition avec l'anhydride acétique le décompose en *diphényltriazénylazoximéthényle*



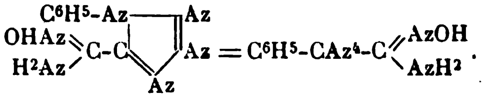
qui fond à 152-153°.

Le *dérivé benzoylé* fond à 179-179°,5 et se transforme, par ébullition avec le chlorure de benzoyle, en *diphényltriazénylazoximebenzényle*



qui est peu soluble dans l'alcool et fond à 205°,5-206°.

*Phényltétrazénylamidoxime*



Ce corps se forme en partant du *phénylcyanotétrazol* et de l'hydroxylamine. Il fond à 176-177°,5. Il est soluble dans les acides et dans les alcalis, mais ne donne pas de réaction avec le chlorure ferrique. Son *dérivé acétylé* fond à 202-203°. Son dérivé benzoylé fond à 205-206°. On n'a pas pu les transformer en les azoximes correspondantes. L. BV.

# CHIMIE INDUSTRIELLE.

**Études sur la fabrication de l'acide sulfurique; E. SOREL** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1889, p. 240-293). — L'auteur passe d'abord en revue les progrès qui ont été réalisés dans cette branche importante de l'industrie chimique, et montre comment, depuis sa naissance, par une série de perfectionnements successifs, notamment par l'introduction de la tour de Gay-Lussac et de la tour de Glover, cette industrie est arrivée au degré de perfection qu'elle a atteint aujourd'hui. Néanmoins cette fabrication peut encore être perfectionnée, et dans ces derniers temps on a cherché surtout à augmenter le rendement par rapport au volume de chambre employé, ce qui diminuerait d'autant le prix de revient. Ces efforts paraissent devoir être couronnés de succès.

Lorsqu'on pratique, dans les chambres de plomb, des prises de gaz à des distances croissantes de la paroi et qu'on dose simultanément l'acide sulfureux dans les gaz puisés, on peut déduire de la diminution du taux d'acide sulfureux les progrès de la fabrication. Si on trace une courbe dont les ordonnées représentent les taux successifs d'acide sulfureux disparus et les abscisses les distances à la tête de la première chambre, on a la représentation graphique de la marche des réactions chimiques.

Les expériences de l'auteur montrent que ces courbes représentent bien l'allure générale du phénomène. On voit ainsi que les dernières parties de l'appareil sont très mal utilisées, et qu'il y a des zones intermédiaires où les réactions sont à peu près nulles.

L'auteur en conclut qu'il y a lieu de chercher des dispositions nouvelles à substituer aux parties peu actives ou absolument inactives des chambres de plomb, et il montre l'insuffisance des anciennes théories admises jusqu'ici, pour expliquer les faits observés.

Les courbes déduites de l'expérience se rapprochent dans leur ensemble des courbes théoriques calculées par l'auteur, mais avec des anomalies si nettes et si semblables qu'elles ne peuvent être l'effet du hasard. Il en conclut que dans certaines zones des chambres il y a des conditions qui s'opposent à l'accomplissement des réactions. Pour lui, ce sont des phénomènes de dissociation, et il étudie les conditions qui peuvent les produire.

L'auteur examine successivement l'influence :

1° De la température;

2° De la tension de la vapeur d'eau;

3° De la capacité de combinaison des produits nitreux avec l'acide sulfurique;

4° Des proportions relatives d'oxygène et d'acide sulfureux vis-à-vis des composés nitreux;

5° De l'énergie réductrice de l'acide sulfureux vis-à-vis de ces composés.

*Température.* — Il est évident que la température des chambres tend à s'élever sous l'influence de trois causes :

1° L'introduction incessante de gaz chauds et de vapeur d'eau ;

2° La chaleur dégagée par les réactions chimiques;

3° La condensation d'une partie des produits gazeux.

Par contre, les surfaces métalliques des chambres en contact avec l'air ambiant tendent toujours à refroidir l'intérieur.

Il s'établit donc, pour chaque section, un certain état d'équilibre permanent, et comme, des trois causes d'échauffement, la seconde est la plus puissante, la température intérieure est d'autant supérieure à celle de l'air que les réactions chimiques sont plus intenses.

C'est donc en tête que la température est la plus élevée.

Au contact immédiat de la paroi, les gaz se trouvent forcément refroidis; certaines couches sont principalement le siège de réactions intenses et par suite de phénomènes calorifiques nettement mesurables. Il doit donc y avoir, aussi bien dans une section transversale que dans une section longitudinale, des différences notables de température suivant le point où plonge le réservoir du thermomètre.

Dans un appareil produisant environ 2 kilogrammes de $SO^4H^2$ par mètre cube, l'auteur a étudié spécialement la première chambre.

Des orifices furent pratiqués dans le ciel aux distances, 1^m^,50, 11^m^,50, 21^m^,50 de la tête; il désigne par $\alpha$ les orifices pratiqués dans l'axe de la chambre, par $\beta$ les orifices pratiqués à 0^m^,50 du rideau. L'expérience ayant eu lieu pendant l'été, les températures étaient relativement très élevées.

Voici les résultats obtenus, l'appareil étant en marche normale :

Température, en tête de la chambre à 0^m^,10 du rideau : 87°.

| | $1^m$,50 DE LA TÊTE. | | $11^m$,50 DE LA TÊTE. | | $21^m$,50 DE LA TÊTE. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | α. | β. | α. | β. | α. | β. |
| $0^m$,50 du ciel...... | 86 | 76 | 79,5 | 90 | 74 | 85 |
| $3^m$,50 — ...... | 86 | 81 | 88,5 | 88,5 | 86 | 85 |
| $6^m$,00 — ...... | 85,5 | 83 | 82,0 | 83 | 84 | 82 |
| $6^m$,15 du ciel, soit à $0^m$,10 du bain d'acide.......... | 84 | 79 | 85,5 | 85,5 | 84,5 | 79,5 |

Ainsi, malgré le rayonnement de la paroi, certains points voisins sont notablement plus chauds qu'à l'intérieur.

Dans un appareil produisant $3^k$,25 $SO^4H^2$ par mètre cube et où par suite la température était très élevée, l'auteur a de même observé la température à 16 mètres de la tête de la première chambre, soit aux 0,4 de sa longueur.

Il a constaté les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Température des gaz dans le tuyau d'arrivée.. | 82°,5 |
| — de l'air dans les couloirs.... ... | 23 |
| — dans les combles.............. | 33 |
| — à $0^m$,10 du ciel................ | 38 |

*Températures intérieures.*

| | A $0^m$,15 DU RIDEAU. | A $0^m$,50 DU RIDEAU. | DANS L'AXE. |
|---|---|---|---|
| | ° | ° | ° |
| $0^m$,40 du ciel......... | 94 | 87,7 | 88,4 |
| $1^m$,50 — ......... | » | 87 | 88,9 |
| $1^m$,60 du fond........ | 91 | » | » |
| $0^m$,50 — ........ | » | 88 | 90,2 |

Dans la même chambre il observa les températures suivantes :

| | |
|---|---|
| Au rideau même............ | 78°,5 à 79°,7 |
| A $0^m$,020 du rideau......... | 84° |
| A $0^m$,04 — .......... | 91° |
| A $0^m$,06 — .......... | 95°,25 |
| A $0^m$,08 — .......... | 95°,25 |
| A $0^m$,10 — .......... | 98°,5 |
| A $0^m$,12 — .......... | 97°,3 |

De pareilles différences de température déterminent forcément une rupture d'équilibre dans la masse et donnent naissance à des mouvements qui brassent les gaz, et leur donnent une grande uniformité de composition dans chaque section. Il admet avec Karl Abraham (*Dingler's Journ.*, 1884, t. **245**, p. 414) que chaque molécule décrit une sorte d'hélice à pas variable et à axe horizontal en se rendant d'une extrémité à l'autre de la chambre.

Dans ce mouvement d'ensemble, les particules liquides, en suspension dans l'atmosphère, passent dans les zones à températures notablement différentes, et, par suite, changent de concentration et de richesse en produit nitreux pour se mettre à chaque instant en équilibre avec la portion de l'atmosphère qui les environne. L'auteur trouve dans ce fait le secret du mécanisme des réactions.

*Tension de la vapeur d'eau en présence de l'acide sulfurique dilué.* — On ne possédait jusqu'à ces derniers temps sur ce sujet, que les expériences de Regnault. Mais ce savant n'avait poussé ses expériences que jusqu'à 35°, c'est-à-dire bien loin des températures qui nous intéressent.

L'auteur a fait des déterminations jusqu'à la température de 95°.

Il emploie pour cela l'appareil imaginé par M. Schlœsing pour l'étude des tensions de la vapeur d'eau en présence du sol. On trouvera dans son mémoire le détail de l'expérience. En principe, il aspire très lentement un volume déterminé d'air sur de la ponce imprégnée de l'acide sulfurique étendu à étudier, maintenue à une température constante et connue, et retenant la vapeur d'eau ainsi entraînée par l'air dans des tubes desséchants, dont l'augmentation de poids correspondait exactement à l'eau entraînée.

Les observations ont été faites aux températures de 45°, 60°, 77°, 95°, avec des acides contenant 50.25 0/0; 56.75 0/0; 65.75 0/0; 71.73 0/0 et 83.52 0/0 d'acide sulfurique monohydraté pur. Les résultats obtenus et ceux déduits des expériences de Regnault pour les températures inférieures ont été traduits par des courbes; puis l'auteur a déduit par interpolation graphique les nombres contenus dans le tableau ci-contre.

On voit combien les différences de température constatées à l'intérieur des chambres de plomb influent sur la concentration de l'acide qui se trouve, soit à l'état de suspension dans la masse gazeuse, soit réuni en nappe mince sur les rideaux.

On peut admettre que les acides recueillis en différents points d'une même section transversale se trouvent en équilibre de tension aqueuse. C'est en effet le résultat auquel on arrive d'après la table suivante en prenant la densité de l'acide et la température du point de la chambre où il a été recueilli.

*Tension de la vapeur d'eau émise par l'acide sulfurique étendu (en millimètres de mercure).*

| TAUX de $SO^4H^2$ dans l'acide. | TEMPÉRATURES. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10°. | 15°. | 20°. | 25°. | 30°. | 35°. | 40°. | 45°. | 50°. | 55°. | 60°. | 65°. | 70°. | 75°. | 80°. | 85°. | 90°. | 95°. |
| | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 44 % | 4,4 | 6,1 | 8,5 | 11,5 | 15,5 | 20,9 | 28,1 | 37,4 | 48,3 | » | » | » | » | » | » | » | » | » |
| 46 | 4,0 | 5,5 | 7,7 | 10,5 | 14,5 | 19,7 | 26,3 | 33,6 | 44,4 | 59,6 | 76,5 | 96,4 | » | » | » | » | » | » |
| 48 | 3,7 | 5,0 | 7,1 | 9,6 | 13,4 | 18,1 | 23,9 | 30,5 | 40,1 | 53,5 | 69,0 | 86,8 | 107,2 | 132,1 | » | » | » | » |
| 50 | 3,3 | 4,5 | 6,5 | 8,8 | 12,0 | 16,4 | 21,4 | 27,4 | 35,9 | 47,4 | 61,3 | 77,0 | 95,6 | 118,1 | 152,0 | 192,6 | 236,7 | » |
| 52 | 3,0 | 4,0 | 5,8 | 7,9 | 10,9 | 14,5 | 18,9 | 24,1 | 31,5 | 41,5 | 54,0 | 67,9 | 84,5 | 104,5 | 131,2 | 166,5 | 207,9 | 251,5 |
| 54 | 2,6 | 3,6 | 5,0 | 7,0 | 9,5 | 12,5 | 16,5 | 21,3 | 27,8 | 36,2 | 47,2 | 59,9 | 74,8 | 92,6 | 116,1 | 146,8 | 183,5 | 222,0 |
| 56 | 2,2 | 3,1 | 4,3 | 6,0 | 8,1 | 11,0 | 14,2 | 18,5 | 24,1 | 31,0 | 41,6 | 51,6 | 65,0 | 80,6 | 100,9 | 128,2 | 160,0 | 195,0 |
| 58 | 1,9 | 2,6 | 3,5 | 5,1 | 7,2 | 9,1 | 12.0 | 15,8 | 20,4 | 26,1 | 34,5 | 44,0 | 55,4 | 68,4 | 86,2 | 110,6 | 138,5 | 169,5 |
| 60 | 1,6 | 2,1 | 3,0 | 4,3 | 6,1 | 7,5 | 10,0 | 13,0 | 16,9 | 21,6 | 28,7 | 36,7 | 46,1 | 56,7 | 72,3 | 94,0 | 118,7 | 146,0 |
| 62 | 1,4 | 1,8 | 2,6 | 3,6 | 5,0 | 6,5 | 8,1 | 10,5 | 13,9 | 17,7 | 23,9 | 30,0 | 37,7 | 46,2 | 59,7 | 78,2 | 110,7 | 125,0 |
| 64 | 1,2 | 1,6 | 2,2 | 3,0 | 4,0 | 5.5 | 6,5 | 8,2 | 10,9 | 14,0 | 18,7 | 23,9 | 30,3 | 37,4 | 48,0 | 63,8 | 83,7 | 105,0 |
| 66 | 1,1 | 1,4 | 1,8 | 2,5 | 3,5 | 4,5 | 5,4 | 6,5 | 8,9 | 11,5 | 15,2 | 19,1 | 24,2 | 30,3 | 39,0 | 52,5 | 70,0 | 88,0 |
| 68 | 0,9 | 1,2 | 1,5 | 2,1 | 3,0 | 3,8 | 4,5 | 5,4 | 7,2 | 9,5 | 12,3 | 15,4 | 19,4 | 24,4 | 31,4 | 42,5 | 56,0 | 72,0 |
| 70 | 0,8 | 1,0 | 1,3 | 1,8 | 2,5 | 3,3 | 3,8 | 4,4 | 5,9 | 7,5 | 9,5 | 12,1 | 15,5 | 19,8 | 25,5 | 33,9 | 44,4 | 57,0 |
| 72 | 0,7 | 0,8 | 1,0 | 1,4 | 2,0 | 2,8 | 3,2 | 3,6 | 4,8 | 6,0 | 7,5 | 9.5 | 12,0 | 15,4 | 20,0 | 26,2 | 33,7 | 43,4 |
| 74 | 0,5 | 0,6 | 0,6 | 1,2 | 1,7 | 2,1 | 2,6 | 3,1 | 3,9 | 4,9 | 6,0 | 7,5 | 9,5 | 12,1 | 15,4 | 19,5 | 24,5 | 31,5 |
| 76 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 1,0 | 1,4 | 1.8 | 2,1 | 2.5 | 3,0 | 4,0 | 4,8 | 5,9 | 7,5 | 9.5 | 11,8 | 15,0 | 18,5 | 22,0 |
| 78 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,8 | 1,1 | 1,4 | 1,7 | 2,1 | 2,4 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 5,7 | 7,0 | 8,5 | 10,5 | 13,0 | 15,8 |
| 80 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,6 | 0,8 | 1,1 | 1,3 | 1,6 | 1,9 | 2,4 | 2,9 | 3,3 | 4,1 | 5,0 | 6,2 | 7,5 | 9,3 | 11.0 |
| 82 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0,9 | 1,1 | 1,4 | 1,7 | 2,0 | 2,3 | 2,7 | 3,2 | 3,9 | 4,7 | 5,6 | 6,8 |

*Tension des produits nitreux en présence de l'acide sulfurique étendu à différentes températures.* — L'auteur désigne sous le nom générique de produit nitreux tous les composés oxygénés de l'azote jusqu'à l'acide azotique inclusivement.

On sait maintenant, depuis les travaux de Lunge et Weber, que la présence de l'acide sulfurique, à un état de concentration convenable, détermine une tendance des composés oxygénés de l'azote à constituer avec l'oxygène, même en excès, de l'acide azoteux, capable de former une combinaison relativement stable avec l'acide sulfurique.

Lunge a montré de plus que l'acide nitreux, jusqu'ici considéré comme absolument instable, était cependant capable d'exister encore, au moins en partie, à des températures de 150°, et constitue, en présence de l'acide sulfurique de concentration convenable, un composé remarquablement fixe, résistant, dans certaines conditions, à l'action réductrice de l'acide sulfureux.

L'auteur a déterminé les conditions d'équilibre de ce composé lorsqu'on fait varier sa température et, pour éviter l'influence des réactifs qui auraient pu agir sur ce composé éminemment dissociable, il a été amené à opérer dans une atmosphère absolument inerte, dans l'azote.

L'acide nitreux dégagé de son dissolvant se décomposant partiellement, l'auteur n'a pas pu fixer directement la tension de dissociation de la solution d'acide nitrososulfurique ; il donne la quantité d'acide nitreux que peut perdre une solution d'acide nitrosulfurique quand on la met en présence d'une atmosphère inerte dans des conditions physiques faciles à définir.

Voici comment il opère : il fait couler, goutte à goutte, une solution d'acide nitreux pur dans l'acide sulfurique concentré, mélangée avec de l'acide sulfurique plus étendu dans un tube en S, immergé dans un bain-marie à température constante, puis, dans un serpentin en verre de 1 centimètre de diamètre et de 5 mètres de longueur, plongé dans le même bain. Un courant d'azote pur circule en sens contraire dans le serpentin. Connaissant la teneur de la solution en acide nitreux, avant et après son passage dans le tube, et le volume d'azote qui a traversé l'appareil, on peut calculer le poids d'acide nitreux enlevé à la solution. Le tableau suivant donne le résumé de ces essais.

| DENSITÉ de l'acide sulfurique à 23°. | GRAMMES D'$Az^2O^3$ par litre d'acide. | 1 LITRE D'AZOTE calculé à 0° et 760 millimètres enlève n milligrammes $Az^2O^3$ quand la température du milieu est θ. | |
|---|---|---|---|
| | | θ. | n. |
| | | ° | mg |
| 1,824 | 142,0 | 37 | 0,079 |
| 1,791 | 28,4 | 41,4 | 0,009 |
| » | » | 61,2 | 0,049 |
| 1,774 | 28,4 | 40,1 | 0,009 |
| » | » | 62,1 | 0,095 |
| » | » | 89,7 | 0,274 |
| 1,745 | 25,876 | 29,5 | 0,044 |
| » | » | 61,4 | 0,196 |
| » | » | 75 | 0,402 |
| » | » | 88,9 | 0,960 |
| 1,672 | 4,734 | 29,5 | 0,29 |
| » | » | 46 | 0,37 |
| » | » | 75 | 1,29 |
| » | 4,500 | 58 | 0,54 |
| » | 4,640 | 90 | 2,72 |
| 1,666 | 9,403 | 45 | 2,69 |
| » | 7,730 | 65 | 9,59 |
| 1,642 | 14,652 | 28,1 | 2,00 |
| » | » | 42 | 4,53 |
| » | » | 63,4 | 21,73 |
| » | » | 75,8 | 56,58 |
| 1,624 | 9,095 | 90,1 | 36,44 |
| » | 10,795 | 89,9 | 40,39 |
| 1,606 | 11,558 | 91 | 64,38 |
| 1,603 | 1,259 | 70 | 4,90 |
| 1,601 | 2,500 | 40 | 0,94 |
| » | 2,216 | 65,2 | 7,29 |
| 1,597 | 1,792 | 90 | 11,77 |
| » | 12,500 | 89,9 | 109,15 |

On voit que la dissolution d'acide nitreux dans l'acide sulfurique subit une décomposition très rapide dès qu'on élève la température ou qu'on dilue l'acide, et que sa richesse doit être une fonction de la tension des produits nitreux dans l'atmosphère, puisque les liqueurs observées présentent tous les caractères d'une dissolution et non d'une combinaison.

Dès que la dilution devient un peu grande, la tension aux températures élevées est sensiblement proportionnelle à la richesse; on est donc en face d'une véritable dissolution.

*Influence des proportions relatives d'oxygène et d'acide sulfureux vis-à-vis des composés nitreux.* — La tension des produits nitreux dans l'atmosphère étant en relation avec la concentration de l'acide sulfurique et avec la richesse de la dissolution nitrososulfurique, inversement celle-ci s'enrichira ou s'appauvrira suivant que les composés oxygénés de l'azote existant dans l'atmosphère pourront ou non passer à l'état d'acide nitreux.

Lunge a montré qu'en présence d'acide sulfurique concentré, le bioxyde d'azote et l'oxygène, même en excès, ne donnent naissance qu'à de l'acide nitreux qui se dissout.

Inversement, de l'acide sulfureux pur, agissant à chaud sur de l'acide sulfurique nitreux, réduit cet acide comme il réduit l'acide nitreux gazeux.

Si donc on considère un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène en présence d'acide sulfurique nitreux et de bioxyde d'azote, il devra y avoir réduction de l'acide nitreux dissous, ou oxydation du bioxyde d'azote, suivant les conditions de l'expérience, c'est-à-dire suivant la température, la dilution du dissolvant, les proportions relatives d'acide sulfureux et d'oxygène, le taux du bioxyde d'azote dans le mélange.

La pratique montre que dans les cas extrêmes, température élevée, absence d'oxygène, excès d'eau, il y a réduction, tandis qu'il y a oxydation quand l'oxygène est en excès, l'acide concentré et la température basse.

L'auteur a étudié les cas intermédiaires. Il s'est servi pour cela du même serpentin en verre que précédemment. Il fait tomber goutte à goutte dans cet appareil maintenu à différentes températures de l'acide sulfurique nitreux, de densité variable et contenant des quantités connues d'acide nitreux, et en même temps un mélange gazeux renfermant des quantités connues d'oxygène, d'azote, d'acide sulfureux, de bioxyde d'azote et de vapeur d'eau. Le régime permanent établi, il suffit de doser les produits nitreux dans l'acide sulfurique sortant, pour vérifier s'il y a fixation ou perte.

Ces expériences montrent nettement que la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide sulfurique nitreux est loin d'être aussi simple qu'on l'avait admis jusqu'ici.

Retenons spécialement ce fait que, pour les densités supérieures à 1,630, l'acide sulfureux, loin de réduire l'acide nitreux, forme avec lui, en présence de l'acide sulfurique, de l'acide nitrososulfurique dissous tant que l'oxygène est en excès et que l'atmosphère contient une quantité d'acide nitreux supérieure à celle qui correspond à la tension de l'acide étudié pour la même température. Il y a réduction dans les autres cas.

Les acides de densité inférieure à 1,600 peuvent fixer de l'acide nitreux dans les mêmes conditions, mais jusqu'à une certaine limite de température assez basse (environ 70°). Au delà, il y a réduction, même en présence d'un excès d'oxygène et d'acide nitreux.

*Énergie réductrice de l'acide sulfureux vis-à-vis des composés oxygénés de l'azote.* — L'auteur rappelle les résultats obtenus à ce sujet par Winckler, Weber et Lunge.

Les vapeurs nitreuses (mélange de bioxyde d'azote, d'acide nitreux et d'acide hypoazotique) ne sont pas réduites par l'acide sulfureux si le mélange est absolument sec ; en présence d'une petite quantité d'eau, il y a formation d'un composé cristallisable, l'acide nitroso-sulfurique, aux dépens des composés oxygénés supérieurs au bioxyde d'azote ; celui-ci n'est pas attaqué. En présence d'une grande quantité d'eau, il y a formation d'acide sulfurique mais réduction du bioxyde d'azote, même quand l'oxygène est en excès. Au lieu d'eau, il peut y avoir de l'acide sulfurique étendu ; il n'y a pas réduction de bioxyde d'azote aux températures de 40 à 50°, si l'acide a au moins pour densité 1,32. La réduction se produit si la densité est plus faible. Si l'on opère en présence d'acide sulfurique concentré, la réduction des produits nitreux dissous devient d'autant plus difficile que la concentration est plus grande. L'acide nitrique fortement étendu d'eau, ou l'acide sulfurique de densité inférieure à 1,36 n'est pas réduit à la température ordinaire. La réduction se produit sous l'action de la chaleur. Si l'acide sulfurique marque au moins 1,4 de densité (40° Baumé), la réduction se produit à froid : elle est accompagnée de la production d'acide nitreux. La réduction est donc d'autant plus difficile que le dissolvant est plus concentré. S'il y a une atmosphère riche en produits nitreux, on trouvera, à côté de l'acide nitreux, un peu d'acide nitrique en dissolution.

*Théorie de la fabrication de l'acide sulfurique.* — On a vu dans ce qui précède que l'acide sulfurique contenant en dissolution des produits nitreux dégage une quantité déterminée de ces produits dans une atmosphère inerte ; cette quantité est fonction de la concentration de l'acide, de la richesse de la dissolution (au-dessous d'une certaine concentration de l'acide), et de la température.

Les variations de concentration et de température de l'acide sulfurique sont la cause immédiate des oxydations et réductions successives des composés oxygénés de l'azote, et par suite de la fixation rapide de l'oxygène sur l'acide sulfureux.

D'après cela, l'auteur explique les réactions par les équations suivantes :

1<sup>re</sup> *série.* Formation d'acide nitroso-sulfurique par oxydation directe et simultanée de l'acide sulfureux :

$$2SO^2 + 2AzO + 3O + H^2O = 2SO^2(OH)(AzO^2)$$
$$2AzO + O = Az^2O^3$$
$$2AzO + 2O = Az^2O^4$$
$$2SO^2 + Az^2O^3 + 2O + H^2O = 2SO^2(OH)(AzO^2).$$

Formation d'acide nitroso-sulfurique par oxydation indirecte de l'acide sulfureux :

$$2SO^2 + 3Az^2O^3 + H^2O = 2SO^2(OH)(AzO^2) + 4AzO$$
$$2SO^2 + 2Az^2O^3 + O + H^2O = 2SO^2(OH)(AzO^2) + 2AzO.$$

2<sup>e</sup> *série.* Mise en liberté de l'acide nitreux par oxydation indirecte de l'acide sulfureux

$$2SO^2(OH)(AzO^2) + H^2O = 2SO^4H^2 + Az^2O^3$$
$$SO^2 + Az^2O^3 + H^2O = SO^4H^2 + 2AzO.$$

Telles seraient les réactions principales. A celles-ci peuven se joindre d'autres accidentelles ou peu importantes, principalement les suivantes :

$$2SO^2 + Az^2O^4 + 2H^2O = 2SO^4H^2 + 2AzO$$
$$3Az^2O^4 + 2H^2O = 4AzO^3H + 2AzO$$
$$2AzO^3H + SO^2 = SO^4H^2 + Az^2O^4.$$

Cette théorie rappelle beaucoup celles de H. Davy et de Winckler. Elle en diffère cependant, et à son avantage, en ce qu'elle ne fait intervenir que des corps dont la présence est facile à constater et toujours constante, au lieu de recourir à des réactions hypothétiques, dont il est impossible de retrouver trace.

En effet, la théorie de H. Davy repose sur la formation du composé cristallin, les cristaux des chambres de plomb, dont l'existence ne peut jamais être constatée, sauf lors d'accidents de fabrication très rares ; celle de Winckler repose sur la formation d'acide hypoazotique : or on ne constate l'existence de ce corps que dans des cas particuliers et nettement définissables.

L'auteur entreprend alors d'expliquer par sa théorie les phénomènes généraux et les anomalies qu'on observe dans le cours de la fabrication de l'acide sulfurique et pour cela prend les gaz à leur sortie des fours et suit leur marche jusqu'à la sortie des chambres.

*Réactions dans la tour de Glover.* — On sait que la tour de Glover présente l'avantage de produire une fraction très notable de l'acide sulfurique à fabriquer. On trouve avec les appareils à marche peu intensive de 16 à 18 0/0 de la production totale dans les produits sortant de cette tour ; l'auteur a constaté qu'on peut voir ce chiffre s'élever à 24 0/0 dans les grands Glover (ayant une capacité de 8 à 10 mètres cubes par tonne de soufre brûlé en vingt-quatre heures), lorsque la quantité de produits nitreux en roulement est considérable.

Il faut évidemment tenir compte de ce que la tour de Glover condense, au moins en grande partie, l'acide sulfurique anhydre, qui se forme toujours dans les fours à pyrites. M. Scheurer-Kestner (1) a montré que la quantité d'anhydride ainsi formée peut varier entre 1 et 9 0/0 de l'acide sulfurique à produire. Si on admet le chiffre 9 0/0 qui est le plus élevé, il en résulte que la tour de Glover peut produire réellement de 9 à 16 0/0, au moins, de l'acide restant à fabriquer, suivant sa construction, et son alimentation.

Dans une tour de Glover bien aménagée et bien conduite, on peut admettre qu'il n'y a pas perte de produits nitreux ; donc, la réduction des produits nitreux introduits ne peut aller plus loin que la production du bioxyde d'azote.

L'auteur montre que, s'il y avait réduction pure et simple dans le Glover, on ne devrait fabriquer réellement que très peu d'acide sulfurique dans cet appareil. En d'autres termes, il faut que la totalité de l'acide nitreux entrant soit successivement oxydée et réduite un grand nombre de fois (vingt fois en chiffres ronds) pour suffire à la production indiquée.

Si l'on tient compte de ce que le cube utile d'un Glover ne présente au maximum que 0,55 0/0 de vides, on voit qu'il y a dans les Glovers moyens 2 à 3 mètres cubes d'espace vide, dans les grands Glovers 4 à 5 mètres cubes d'espace vide par tonne de soufre brûlé en 24 heures.

Or, la dénitrification est presque achevée lorsque l'acide à dénitrifier a parcouru la moitié de la hauteur de la garniture, donc la fabrication directe du Glover a pour siège un espace réduit à 1 mètre cube ou 1$^{mc}$,5 dans les appareils moyens, 2 mètres cubes à 2$^{mc}$,5 dans les appareils les plus grands par tonne de soufre brûlé.

Le séjour dans la zone utile du Glover est très court et varie d'après les calculs de l'auteur, de 9 à 21 secondes et demi.

---

(1) *C. R.* 24 novembre 1884 ; 2 mars 1885.

Ainsi chaque période d'oxydation et de réduction durerait de une demi-seconde à une seconde. Il faut avouer qu'un tel mouvement est on ne peut plus difficile à comprendre, si l'on ne fait intervenir que l'affinité du bioxyde d'azote pour l'oxygène de l'air.

L'auteur explique le phénomène par sa théorie.

Il prend pour exemple un appareil intensif construit et étudié par lui d'une façon spéciale; il donne tous les nombres nécessaires et établit par le calcul, d'après les données précédentes, que la quantité d'eau enlevée dans le Glover par les gaz chauds des fours à l'acide qui le traverse est très importante. La température de ceux-ci était en moyenne de 95° au ciel du Glover.

L'acide se concentre d'autant et, suivant la quantité d'eau enlevée c'est-à-dire suivant la densité ou la richesse de l'acide, il en résulte de grandes différences au point de vue du fonctionnement de la tour de Glover.

Si l'acide qui imbibe le haut du Glover a la même température que les gaz, 95°, il doit avoir pour densité, d'après le tableau des tensions de vapeur d'eau de l'acide sulfurique, 1,671. Un tel acide doit s'enrichir notablement en acide nitreux dans cette atmosphère même à la température de 90°. Il doit donc entraîner de l'acide nitreux dans les couches inférieures. Là s'échauffant il se dénitrifie peu à peu et permet par suite à l'acide sulfureux de s'oxyder, mais le bioxyde d'azote remontant dans les couches supérieures s'y fixe de nouveau pour recommencer la navette.

Il est clair que plus l'acide est concentré, plus la zone de dénitrification est considérable, plus le bioxyde d'azote a chance de se réoxyder pour redescendre, et par suite plus on pourra faire produire à un Glover; comme la production d'acide sulfurique tend elle-même à relever le degré de l'acide, elle concourt à faciliter le travail.

Une partie des produits nitreux étant ainsi entraînés vers le bas à l'état de dissolution oxydée, pour remonter à l'état gazeux et sous forme réductible, et faisant incessamment la navette entre deux couches voisines, il y a accumulation de produits oxydants favorisant singulièrement la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

L'auteur montre alors que si l'acide arrivant dans la tour est trop étendu, la réduction est presque immédiate et le Glover fonctionne peu comme appareil de fabrication.

Il y a donc intérêt à alimenter le Glover avec un acide aussi concentré que possible, à condition qu'il contienne une quantité d'eau suffisante pour que la dénitrification soit complète, on sera par contre obligé de faire couler une très grande masse d'acide afin de refroidir les gaz.

Mais, même en alimentant avec de l'acide concentré, on n'arrivera pas à un bon résultat, si le haut de l'empilage du Glover est froid, puisque l'acide s'y étendra. Le refroidissement peut tenir à plusieurs causes :

1° Une section trop faible : alors l'acide coulant en grandes masses sur les premières assises les refroidit notablement;

2° Une hauteur trop grande : les gaz arrivent alors trop refroidis;

3° Une exposition à des courants d'air violents, et une garniture insuffisante pour protéger les gaz contre le rayonnement.

L'auteur arrive ainsi à trouver théoriquement que, pour faire bien fonctionner la tour de Glover, il convient de lui donner une hauteur modérée, une grande section, de protéger sa partie supérieure contre un refroidissement trop intense, et de l'arroser avec de l'acide aussi concentré que possible.

*Réactions dans la première chambre de plomb.* — Si la théorie de l'auteur est exacte on doit voir également dans les chambres de plomb l'acide nitroso-sulfurique tantôt se former et tantôt se détruire. Le meilleur contrôle sera de montrer que, lorsqu'il ne peut plus se former de composés nitreux dissous dans l'acide sulfurique, la fabrication se trouve entravée.

On a constaté que la température des parois est notablement moins élevée que celle de l'intérieur, tout en étant encore très supérieure à la température de l'air ambiant, et l'auteur en a conclu que les gouttelettes d'acide doivent tantôt se concentrer à l'intérieur des chambres, tantôt se diluer au voisinage de la paroi.

Pour éviter une attaque trop rapide du plomb, on est amené à maintenir entre 51 et 53° B. la concentration de l'acide qui ruisselle sur la paroi. Dans un appareil intensif, on peut impunément atteindre 53° B., vu la haute température de la paroi qui facilite la dénitrification. D'après les expériences de l'auteur, la température de la paroi est d'environ 75°, lorsque celle de l'axe est de 90°. Par suite, la tension de vapeur d'eau étant de 27 millimètres de mercure à la paroi, pour de l'acide à 67 0/0, et l'acide en suspension dans l'atmosphère ayant forcément la même tension, cet acide doit contenir 73 0/0 d'acide monohydraté, c'est-à-dire marquer en moyenne 57°.

Si l'acide de la paroi ne contient que 64 0/0 d'acide monohydraté, sa tension aqueuse sera 37$^{mm}$,4 ; l'acide de l'intérieur devra donc contenir 71 0/0 d'acide monohydraté, c'est-à-dire marquer en moyenne 55°,7.

Ces chiffres concordent assez bien avec les résultats pratiques et justifient l'hypothèse de l'auteur sur l'égalité de tension de vapeur d'eau dans une même section transversale.

Il résulte des déterminations de l'auteur que la différence de température entre les parois et l'intérieur de la chambre détermine, à une certaine distance des parois, l'oxydation des produits nitreux et, au contact de celles-ci, leur réduction.

Dans l'axe on fait de l'acide nitrososulfurique et aux parties refroidies seulement de l'acide sulfurique.

Il doit donc y avoir une fabrication très considérable aux points où l'acide nitrososulfurique arrive dans la zone de refroidissement et, ce qui le prouve, c'est l'existence d'un maximum de température au voisinage de la paroi. Cette élévation locale de la température ne peut être due qu'à une accélération des réactions chimiques : elle se trouve précisément observée à quelques centimètres de la paroi, c'est-à-dire dans la position prévue par la théorie.

Le voisinage de la paroi détermine une augmentation de production, parce que le refroidissement des gaz a pour conséquence une condensation d'eau et par suite une dilution de l'acide en suspension.

A mesure que les gaz, refoulés par de nouveaux afflux, avancent vers la queue de la chambre, ils se trouvent de plus en plus appauvris en acide sulfureux, et par suite les réactions doivent se ralentir rapidement. Une autre cause d'arrêt intervient.

On sait que dans les parties antérieures de la chambre, le dégagement de chaleur dû aux réactions n'est pas compensé par le rayonnement des parois. On constate même, dans les appareils à marche intensive, une élévation très sensible de température, vers le milieu de la première chambre.

La température intérieure ne diminue pour ainsi dire pas à partir du milieu, la température au voisinage de la paroi subit à peine une chute de 2°.

Mais la production tendant à décroître, l'acide condensé à la paroi baisse toujours un peu de concentration (1 degré Baumé en moyenne), la tension de vapeur d'eau augmente donc, et par suite l'acide en suspension à l'intérieur ne peut que s'étendre. Il se trouve donc moins apte à déterminer l'oxydation des produits nitreux, et par suite de l'acide sulfureux, précisément au moment où cette oxydation devient elle-même plus pénible. De là provient l'arrêt presque absolu de la fabrication signalé par MM. Lunge et Naef dans la queue d'une première chambre.

On explique nettement la chose par l'influence du refroidissement : il existe en effet entre la queue de la première chambre et la tête de la seconde une différence de température de 20 à 30° dans les appareils intensifs. Cette influence du refroidissement est du reste parfaitement mise en évidence par l'auteur.

D'après la théorie de l'auteur, appuyée sur de nombreux résultats il existe une relation étroite entre la température de la paroi, la tension nitreuse, l'intensité de la fabrication dans chaque section et la température extérieure. Par suite, pour chaque type de chambres, chaque section et chaque intensité de la fabrication, il y a une température plus favorable que toutes les autres; la température varie aussi suivant la production par mètre cube.

*Rôle des tuyaux de communication.* — On a vu que l'uniformité de constitution du mélange gazeux dans les différents points d'une même section transversale des chambres force à rejeter l'hypothèse que la traversée d'un tuyau facilite les réactions en brassant les gaz. Mais les tuyaux forment avec la paroi de queue d'une chambre et la paroi de tête de la suivante une vaste surface rayonnante. Les gaz s'y refroidissent donc, de l'eau se condense sur le brouillard acide et met en liberté, d'un seul coup, une grande quantité d'acide nitreux; l'oxydation de l'acide sulfureux peut donc reprendre une grande rapidité.

A leur entrée dans la chambre suivante, les gaz ont souvent perdu 20 ou 30° de température ; la cause d'arrêt des réactions se trouve donc supprimée.

*Perte des produits nitreux à la sortie des condenseurs de Gay-Lussac.* — Les appareils très intensifs laissent toujours dégager des gaz orangés, quel que soit le cube des condenseurs. On doit donc admettre qu'une notable partie des produits nitreux s'échappe par cette voie. Il n'est pas permis d'admettre que l'on puisse absolument éviter cette perte : on ne peut se proposer que de la diminuer.

On peut se rendre assez bien compte du mécanisme des pertes, lorsqu'on dispose un long tuyau entre la cheminée d'appel et le condenseur. Il s'y recueille toujours de l'acide sulfurique; celui-ci est forcément en équilibre de tension avec les gaz qui le tenaient en suspension : l'analyse de cet acide permet donc de juger la perte causée par l'échappement des gaz épuisés d'acide sulfureux.

*Applications des considérations précédentes.* — L'auteur propose, comme conséquence de ces recherches, d'adopter pour la fabrication de l'acide sulfurique un appareil ainsi disposé : une tour de Glover dans laquelle on produirait environ 25 0/0 de la totalité de l'acide, une chambre où on oxyderait 75 0/0 environ de l'acide sulfureux qui y entre et celle-ci pourrait avoir un volume représentant le quart environ de la capacité des chambres ordinaires. A la suite viendraient des tuyaux refroidisseurs et quelques petites tours dont la dernière serait arrosée avec de l'acide à 60° B. En supposant que chacune de ces tours ait un volume égal à la moitié du volume de la tour de Glover, il suffirait de trois tours pour obtenir 93,27 0/0 du rendement théorique et cela avec une diminution de 60 0/0 dans la capacité des appareils du type ordinaire.

Cette disposition mérite évidemment d'être étudiée par les praticiens, surtout depuis que nombre d'industriels, consommateurs d'acide sulfurique, tendent à produire eux-mêmes ce corps.

*Conclusions.* — Voici les principales conclusions que l'auteur tire de cet intéressant travail.

1° Les oxydations et réductions successives des produits nitreux qui déterminent la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique ont pour cause des variations d'hydratation de l'acide sulfurique qui existe en suspension dans le courant gazeux.

2° Ces variations d'hydratation sont, dans les appareils ordinaires, déterminées par des variations de température et en relation immédiate avec celle-ci.

3° On peut modifier avantageusement le fonctionnement des appareils à acide sulfurique en augmentant artificiellement, en des points déterminés, la concentration de l'acide en contact avec le gaz et dénitrant cet acide en des points voisins, de façon à activer la rotation des produits oxygénés de l'azote entre des zones voisines.

4° Ce procédé, appliqué industriellement, permettrait de diminuer les frais de premier établissement et les emplacements pour la construction d'une usine, tout en assurant une plus grande régularité de fonctionnement. A. et P. B.

**Fabrication de l'acide sulfurique concentré; H. OSTERBERGER et E. CAPELLE** (*Soc. ind. de Rouen*, 1889, p. 307). — Marignac a montré qu'en refroidissant l'acide sulfurique concentré du commerce à 66° B. environ, il se séparait des cristaux qui, purifiés de la même façon par plusieurs congélations successives, correspondaient à l'acide monohydraté.

Lunge a imaginé des appareils permettant de faire cette opération en grand et a fait breveter l'application industrielle de ce procédé.

On commence par concentrer l'acide sulfurique dans les appareils ordinaires à 66° B.; il renferme alors environ 97 0/0 de monohydrate.

L'acide provenant de l'appareil à concentration et déjà suffisamment refroidi, est amené par une pompe à air dans un réservoir placé au-dessus de l'appareil de remplissage de la machine à glace.

Pour passer du réservoir, qui peut avoir une forme quelconque, dans l'appareil de remplissage de la machine à glace, l'acide passe par une conduite recourbée en U, dont une partie a la forme d'un *serpentin* refroidi.

Un robinet interposé sur cette conduite permet d'arrêter l'écoulement. Le volume de l'appareil est tel que, à chaque opération, une rangée de cellules du réfrigérant se remplit exactement.

L'appareil de remplissage est en fer, de forme allongée et de telle sorte qu'il corresponde en largeur à une rangée de cellules, il est de plus divisé par des parois verticales en autant de compartiments qu'il y a de cellules dans une rangée.

On a adapté un tube en fer à chacune des divisions pour établir une communication avec chaque cellule.

Les tuyaux prennent naissance tout près du fond cintré de l'appareil de remplissage, passent au travers du couvercle et montent jusqu'à un niveau supérieur à celui de l'acide dans le réservoir. Ils sont recourbés ensuite et se terminent par un orifice au-dessus des cellules dressées pour le remplissage.

Au-dessous de l'orifice des tuyaux, on interpose un égouttoir mobile pendant que ceux-ci ne fonctionnent pas comme remplissage des cellules.

Le couvercle de l'appareil de remplissage ferme hermétiquement et est mis en communication par un tuyau avec une conduite amenant de l'air comprimé.

Les divisions verticales de l'appareil de remplissage communiquent entre elles au-dessous du couvercle, de façon que le remplissage et l'évacuation de toutes les divisions puissent se faire simultanément.

Pour le refroidissement, on se sert d'une grande caisse garnie de chlorure de calcium dans laquelle, au moyen d'une machine à glace, on entretient une température très basse, environ —20°.

Dans cette caisse se trouve un certain nombre de rayons mobiles sur roulettes portant suspendues un certain nombre de cellules en fer pouvant être refroidies. Les rayons avec les cellules peuvent être transportés au moyen d'une petite grue roulante placée au-dessus du réfrigérant et amenés ainsi au-dessus de l'appareil de remplissage. La marche est telle que l'on retire, pour la vider, à l'un des bouts du réfrigérant, la rangée de cellules qui a séjourné le plus longtemps à la plus basse température.

En même temps, on fait avancer, au moyen d'une installation mécanique, la rangée entière des rayons, de façon à produire un espace libre à l'autre bout du réfrigérant.

Les cellules vidées sont transportées au moyen de la grue roulante, au-dessus de cet espace libre et réintégrées dans leur réfrigérant, de telle sorte que toutes les cellules, nouvellement remplies, entrent toujours par le même bout dans le réfrigérant et les cellules, suffisamment refroidies, sortent par l'autre bout.

Pour vider les cellules congelées, on les plonge pendant un temps très court dans un bassin plein d'eau chaude, et aussitôt que la masse congelée se détache des parois, elle est renversée par une vis d'Archimède, et entraînée dans une essoreuse. Alors les cellules sont redressées et regarnies d'acide nouveau provenant de l'appareil de remplissage.

La masse d'acide sulfurique congelée est séparée ainsi en monohydrate cristallisé et en eaux-mères moins concentrées. Le monohydrate cristallisé est mis dans un réservoir émaillé, chauffé au moyen de vapeur ou d'eau chaude, d'où, après fusion, il coule au moyen d'un robinet dans les réservoirs destinés à l'expédier.

Ce procédé fonctionne actuellement au Petit-Quevilly, dans l'usine de produits chimiques des établissements Malétra.

A. et P. B.

**Sur la construction des chambres de plomb; FRIEDR BODE** (*Zeit. f. angew. Chemie*, 1890, p. 11). — Il résulte des recherches de Lunge, Naef (*Chem. Ind.* 1884, p. 5) et Schertel (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. 2, p. 274, 575 et 587) que la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique se fait principalement à l'entrée des chambres de plomb, dans la première moitié.

Dans la seconde moitié des chambres, la teneur des gaz en acide sulfureux reste à peu près constante, ce qui montre que toute transformation a cessé dans cette région. Il en est de même dans les différentes chambres qui composent le système.

Partant de ce fait, on a proposé certaines modifications dans la construction des chambres de plomb pour avoir un rendement plus avantageux par rapport au volume de chambre; Schertel conseille de remplacer les grandes chambres par une série de chambres plus petites, plus courtes et en plus grand nombre.

Lunge (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. **8**, p. 668) préconise l'emploi de tours à plateaux qui seraient placées entre les chambres; l'introduction de ces appareils permettrait, selon lui, de réduire considérablement le volume des chambres en activant les réactions par un mélange plus intime des gaz qui seraient en même temps refroidis suffisamment par l'évaporation de l'eau qui se produirait dans ces tours.

Sorel recommande aussi l'emploi de tours dans lesquelles on ferait couler de l'acide à 60°, destinées surtout, selon lui, à refroidir les gaz, mais il ne parle pas du détail de leur construction.

L'auteur propose de construire des chambres courtes, comme l'indique Schertel, et en outre d'augmenter autant que possible leur largeur par rapport à leur longueur. Dans ce système, on arriverait à la largeur maxima en conservant les chambres telles qu'elles existent et modifiant simplement l'entrée des gaz, en les faisant arriver par l'un des grands côtés et les laissant sortir par l'autre, changeant en un mot la largeur en longueur et réciproquement. Dans ce cas, il faudrait, bien entendu, faire arriver le mélange des gaz d'une façon uniforme sur toute la nouvelle largeur et les faire sortir de même.

L'adoption du projet de Schertel augmenterait notablement la dépense en plomb; le projct de l'auteur, au contraire, produirait une économie dans l'installation.

Ainsi, un système de chambres de 3240 mètres cubes serait formé dans le système actuel de trois chambres de $6 \times 6 \times 30$ mètres. Si on adopte la disposition de Schertel à 6 chambres, la surface de plomb des chambres sera augmentée dans le rapport de 100 : 109.

Dans le système de l'auteur, on pourrait, d'abord, conserver 3 chambres en leur donnant une largeur double; la surface est réduite dans ces conditions de 100 à 86,4. En combinant son système avec le système de Schertel, c'est-à-dire en construisant 6 chambres de 12 mètres de largeur, on aurait une légère augmentation dans la surface des chambres, environ 4,5 0/0. Mais si on se contente de 5 chambres, la surface devient celle du système pris pour exemple, c'est-à-dire composée de 3 chambres de $6 \times 6 \times 30$ mètres.

A. et P. B.

**Sur la durée des chambres de plomb; A. BURGEMEISTER** (*Chem. Zeit.*, t. **18**, p. 1633). — L'auteur a fait certaines déterminations concernant l'usure des lames de plomb qui servent à la construction des chambres et à la fabrication de l'acide sulfurique. Pour cela il a mesuré l'épaisseur des parois de deux chambres construites, l'une en 1865 et l'autre en 1876.

La chambre construite en 1865 était la chambre nº 2 d'un appareil, et fonctionnait depuis cette époque, sauf 75 mois d'arrêt occasionné par des accidents de fabrication; elle avait donc marché pendant 210 mois. Son volume était de 1559 mètres cubes; elle avait été construite avec des lames de plomb de $2^{mm},57$ d'épaisseur. La moyenne des mesures faites en octobre 1889 donne une épaisseur de $1^{mm},88$, soit une diminution de $0^{mm},69$, ce qui équivaut à une perte de $7^{k},86$ de plomb par mètre carré, c'est-à-dire de 26,8 0/0.

L'autre chambre examinée était la première du même appareil et avait une capacité de 257 mètres cubes. Elle avait été construite avec des lames de plomb de $3^{mm},40$ d'épaisseur. Étant donnée sa position dans le système, elle fut soumise à une température plus élevée que la précédente (de 65 à 90°). Elle avait fonctionné utilement pendant 120 mois 1/3. Les mesures prises à la même époque indiquent que l'épaisseur moyenne était alors de $2^{mm},80$, soit une diminution de $0^{mm},60$, ce qui équivaut à une perte de plomb de $6^{k},84$ par mètre carré, soit 17,65 0/0.

La diminution d'épaisseur des parois n'est pas uniforme. Les parties sur lesquelles ruisselle l'acide formé sont les plus attaquées; dans certaines parties l'épaisseur du plomb ne dépassait pas celle d'une feuille de papier, et dans d'autres il y avait des perforations. Les parties les plus attaquées étaient celles où le plomb était recouvert, et celles appliquées contre les poutres de la charpente, c'est-à-dire les endroits où le refroidissement ne pouvait pas se faire.

Les soudures faites sur la face interne des chambres s'attaquent très rapidement, et en ces endroits il se produit très vite des fuites. Il y a donc intérêt à faire les soudures à l'extérieur; celles-ci sont ainsi garanties par les lames contre l'action corrosive des produits des chambres.

Le plancher est la partie de la chambre qui est le moins attaquée; l'acide qui le recouvre, étant à une température relativement basse (40 à 60°), le garantit contre l'action des gaz chauds de la chambre.

D'après Lunge, une chambre de plomb dans les conditions normales ne peut pas fonctionner plus de 8 à 10 ans, et déjà dans les dernières années nécessiterait de nombreuses réparations. Ce qui précède montre qu'elles peuvent résister beaucoup plus longtemps.

A. et P. B.

**Plomb nécessaire pour la construction des chambres de plomb ; F. BODE** (*Zeit. f. angew. Chem.*, 1889, p. 357). — Dans trois appareils A, B, C, examinés par l'auteur, le plomb était réparti de la façon suivante :

| | A. | B. | C. |
|---|---|---|---|
| Volume total des chambres en mètres cubes | 5800 | 4550 | 2265 |
| Poids total de plomb, en tonnes, ainsi réparti | 238 | 160 | 96,2 |
| Chambres et tuyauterie | 78.3 | 82.3 | 73.2 |
| Tours | 14.0 | 11.2 | 16.2 |
| Accessoires | 7.7 | 6.5 | 10.6 |
| | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

En prenant pour unité le poids de plomb qui entre dans la construction des parois des chambres, sans considérer celui nécessaire pour les accessoires, on trouve que le poids de plomb nécessaire pour l'établissement des différentes parties de l'appareil est dans les proportions suivantes (on suppose que les lames de plomb pèsent 32$^k$,5 par mètre carré).

| | A. | B. | C. |
|---|---|---|---|
| Chambres | 1.40 | 1.37 | 1.33 |
| Tours | 0.25 | 0.19 | 0.29 |
| Accessoires | 0.14 | 0.13 | 0.18 |
| | 1.79 | 1.69 | 1.80 |

Dans l'appareil C on avait placé un certain nombre de bassines en plomb, comptées plus haut avec les tours, en parties chauffées par les chaleurs perdues des fours et placées avant le Glover et en partie chauffées par des foyers spéciaux.

Il serait inutile de vouloir comparer ces nombres, car la disposition des appareils n'est pas la même. La différence provient surtout de ce que l'on peut chercher à faire cette installation dans des conditions aussi économiques que possible, ou bien de façon à éviter les arrêts pour réparation.

L'auteur est d'avis que la quantité de plomb nécessaire pour l'installation des chambres peut être réduite de 1,40 à 1,25 environ.

Ces résultats peuvent servir à établir la quantité de plomb nécessaire pour la construction d'un appareil à acide sulfurique dans des conditions déterminées. A. et P. B.

**Appareil pour la distribution des liquides dans les tours servant au lavage des gaz ; G. LUNGE** (*Zeit. f. angew. Chemie*, 1889, p. 603). — Dans les fabriques de produits chimiques, on emploie généralement, pour distribuer régulièrement les liquides dans les tours de Gay-Lussac, de Glover, dans les tours à condensation, de l'acide chlorhydrique et autres qui servent d'une façon générale au lavage des gaz, l'appareil bien connu désigné sous le nom de tourniquet hydraulique.

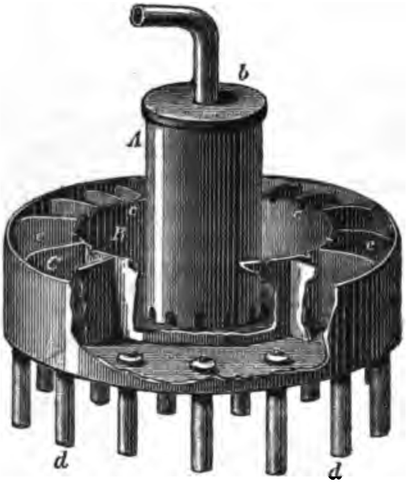


Fig. 4.

Ces appareils présentent cependant de sérieux inconvénients. Si on les construit en plomb, ils sont fort lourds; en verre, ils sont très fagiles, et, outre cela, ils peuvent s'arrêter, occasionner ainsi des pertes et causer des désordres dans la fabrication.

L'auteur a constaté que dans beaucoup d'usines anglaises et du nord de la France on avait renoncé à employer ces appareils, et qu'on les avait remplacés par des appareils de forme variable, mais reposant toujours sur le même principe : déversement du liquide par un trop-plein. Il décrit le dispositif qui lui a paru le mieux conçu de tous ceux qu'il a eu l'occasion de voir.

La figure 4 représente un de ces appareils. Le liquide à déverser dans la tour, eau, acide, etc., arrive dans le récipient A par un tube muni d'un robinet qui règle l'écoulement. Quand c'est nécessaire, on peut placer un second tube semblable, par exemple pour les tours de Glover, où l'on fait arriver à la fois de l'acide des chambres et l'acide nitreux du Gay-Lussac. Le récipient A porte dans le bas des ouvertures qui le mettent en communication avec un second vase concentrique B plus large, mais moins haut que lui. Celui-ci porte à son pourtour supérieur une série de becs C qui sont plus ou moins rapprochés les uns des autres suivant le cas. Quand B est rempli, le liquide doit couler également par tous les becs; on assure une fois pour toutes la régularité de l'écoulement en disposant d'abord l'appareil bien horizontalement et ensuite en retouchant les becs. Le vase B est également entouré concentriquement par le vase C, qui est partagé en autant de compartiments étanches qu'il y a de becs au vase B. Au fond de chacun d'eux est fixé un tuyau D avec fermeture hydraulique qui conduit le liquide à la partie supérieure de la tour. On obtient généralement cette fermeture hydraulique en faisant légèrement saillir le tuyau et recouvrant cette partie saillante d'un chapeau ne fermant pas exactement; on peut encore employer des tuyaux ouverts dont l'appareil de fermeture serait au-dessous ou fixé au ciel de la tour. Il est bon aussi de découper les parois séparatrices des divers compartiments, de telle façon que, lorsque l'un d'eux vient à déborder par suite de l'obstruction du tuyau correspondant, son contenu ne se déverse pas à l'extérieur, mais se répande dans les deux compartiments contigus. Dans les fabriques de produits chimiques, l'appareil est construit de préférence en plomb; la retouche des becs en plomb est ainsi très facile.

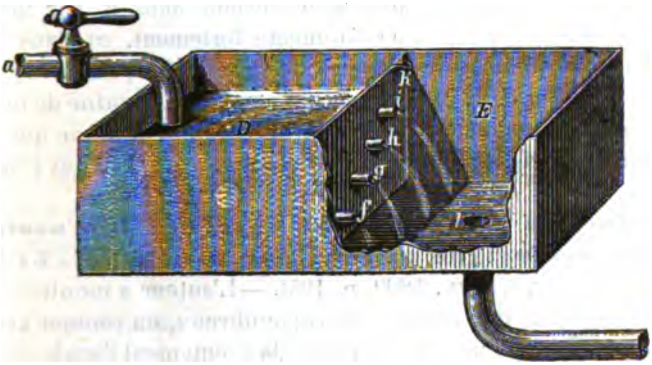


Fig. 5.

La marche de l'appareil est facile à surveillor : il suffit de régler la vitesse d'écoulement du liquide dans le cylindre central A et de veiller à ce que les trop-pleins fonctionnent régulièrement.

Il est souvent nécessaire d'assurer une alimentation régulière jour et nuit; l'auteur recommande dans ce cas le dispositif décrit dans son *Traité de l'industrie de la soude* (t. 1, p. 368, *fig.* 166).

Dans les tours à condensation de l'acide chlorhydrique et autres du même genre, l'alimentation doit être variable. Pour pouvoir dans ce cas régler l'appareil et fournir à l'ouvrier des indications sûres à ce sujet, on a intercalé dans certaines usines, entre le robinet *a* et le cylindre central A, l'appareil représenté figure 2. Le liquide qui coule de *a* arrive dans un bac en plomb divisé en deux compartiments par une cloison. Le compartiment D communique avec le compartiment E par quatre bouts de tuyau *f*, *g*, *h*, *i*, et le bec de trop-plein K; du fond *e* part un large tuyau d'écoulement *l*. En réglant le débit du robinet *a*, le compartiment D se remplit plus ou moins; le liquide s'écoule dans E par tous les ajutages et le bec K, si on l'alimente fortement, et dans le cas contraire par un nombre moindre de tuyaux. On peut donc prescrire à l'ouvrier de travailler avec un nombre déterminé de tuyaux. Il est évident que cette façon d'opérer est plus pratique que celle qui consiste à régler à la main le robinet *a*. A. et P. B.

**Réduction des composés oxygénés de l'azote de l'acide sulfurique nitreux par le coke; G. LUNGE** (*Zeit. f. angew. Chem.*, 1890, p. 195). — L'auteur a montré (*Chem. Ind.*, 1885, p. 2) que l'acide sulfurique nitreux, en contact avec du coke, à la température ordinaire, perdait lentement l'acide nitrique qu'il renferme; à une température élevée, celui-ci disparait plus rapidement en donnant naissance à une quantité correspondante de sulfate de nitrosyle. C'est ainsi qu'il explique que, même dans le cas où du peroxyde d'azote $Az^2O^4$ arrive dans le Gay-Lussac, l'acide sulfurique nitreux qui en sort ne contient pas d'acide nitrique en quantité dosable.

Il a montré plus tard que la réduction due à l'action du coke pouvait aller plus loin (*Zeit. f. angew. Chem.*, 1889, p. 387). Pour bien établir ce fait, il fit faire par M. E. Ruhoff une série d'expériences dont il donne les résultats.

Il fit pour cela deux solutions de cristaux des chambres, l'une dans l'acide sulfurique pur à 1,8375, et l'autre dans l'acide sulfurique à 1,725. Le coke fut pris sous quatre états différents, du coke d'usine à gaz en morceaux de la grosseur d'un pois et en poudre, du coke métallurgique en morceaux de la même grosseur et en poudre. Il expérimenta aux températures de 15, 40, 70 et 100°, en laissant en contact pendant 24 heures à 15°, ou pendant 2 heures à 40°.

Pour se rendre compte de l'action il dosait la quantité de $Az^2O^3$ contenu dans le liquide avant et après l'expérience, au moyen d'une liqueur titrée de permanganate.

Le coke était mis en contact avec l'acide nitreux dans un matras fermé par une soupape de Bunsen et plein d'acide carbonique. Avec le coke en poudre on agitait toutes les 10 minutes.

Voici le résumé de ces expériences :

| MATIÈRES EMPLOYÉES. | TEMPÉRATURE. | DURÉE en heures. | TENEUR primitive en grammes d'$Az^2O^3$ par litre. | DIMINUTION | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | en grammes d'$Az^2O^3$ par litre. | en % de l'$Az^2O^3$. |
| **I. — *Acide sulfurique* (D = 1,8375) *nitreux*.** | | | | | |
| Coke de gaz en morceaux.... | 15° | 24 | 18,93 | 0,330 | 1,71 |
| | 40 | 2 | 18,92 | 0,539 | 2,86 |
| | 70 | 2 | 19,30 | 0,742 | 3,81 |
| Coke métallurgique en morceaux | 15 | 24 | 19,30 | 0,285 | 1,48 |
| | 40 | 2 | 18,94 | 0,362 | 1,91 |
| | 70 | 2 | 19,30 | 0,452 | 2,34 |
| Coke de gaz en poudre....... | 15 | 24 | 19,30 | 0,790 | 4,09 |
| | 40 | 2 | 18,92 | 0,858 | 4,54 |
| | 70 | 2 | 16,22 | 0,903 | 5,57 |
| | 100 | 2 | 16,22 | 4,611 | 28,43 |
| Coke métallurgique en poudre. | 15 | 24 | 19,30 | 0,379 | 1.96 |
| | 40 | 2 | 18,92 | 0,451 | 2,38 |
| | 70 | 2 | 16,22 | 0,527 | 3,25 |
| | 100 | 2 | 16,22 | 2,770 | 17,08 |
| **II. — *Acide sulfurique* (D = 1,725) *nitreux*.** | | | | | |
| Coke de gaz en poudre....... | 15 | 24 | 19,50 | 0,386 | 1,98 |
| | 40 | 2 | 19,50 | 0,574 | 2,94 |
| | 70 | 2 | 19,50 | 0,891 | 4,57 |
| | 100 | 2 | 19,50 | 3,410 | 17,49 |

Ces résultats montrent bien qu'il y a eu action du coke sur les composés nitrés, et, par conséquent, il a dû se former des oxydes inférieurs de l'azote qui se dégagent dans la fabricaton industrielle en pure perte du Gay-Lussac. Il doit même se former du protoxyde d'azote et de l'azote, mais, vu les difficultés que présente une pareille recherche, leur présence n'a pas été constatée.

Par contre, on a pu mettre en évidence la formation d'acide carbonique. Pour cela l'auteur a opéré dans une atmosphère d'azote pur en faisant arriver le gaz qui se dégage de l'appareil pendant la réaction, dans de l'eau de baryte. En opérant à la température ordinaire le réactif ne se trouble pas, car, dans ces conditions, l'action est très faible; mais dès qu'on élève la température en remuant, on observe un précipité de carbonate de baryte.

On peut conclure de ces expériences que l'action réductrice ne s'exerce que faiblement à la température ordinaire; elle est beaucoup plus énergique à mesure que la température s'élève, que la surface de contact est plus grande; elle est plus élevée avec le coke des usines à gaz qu'avec le coke métallurgique.

A 40°, c'est-à-dire à une température qu'on atteint couramment en été dans le Gay-Lussac, la teneur en $Az^2O^3$ de l'acide nitreux peut être réduite de 2,4 à 4,5 0/0 après un contact de deux heures avec le coke.

Cependant la réduction n'atteint des proportions importantes qu'à une température supérieure à 70°; la perte peut aller alors jusque 28 0/0; ce n'est pas le cas dans la tour de Gay-Lussac, mais cela peut cependant se présenter à la partie supérieure du Glover. La réduction est plus énergique avec l'acide sulfurique nitreux plus étendu d'eau.

On peut tirer de ces résultats quelques conclusions importantes pour la pratique de la fabrication de l'acide sulfurique.

Il faut rejeter tout système dans lequel on employerait du coke à l'intérieur de chambres à acide sulfurique où la température dépasserait 70°. Il faut rejeter la pratique, d'ailleurs généralement abandonnée, de garnir le Glover avec du coke. L'habitude presque générale encore aujourd'hui de garnir les tours de Gay-Lussac avec du coke doit être une cause de pertes de composés nitreux. Il est vrai d'ajouter que, grâce à l'emploi de coke métallurgique très dur et placé dans la tour en morceaux aussi gros que possible, ainsi que d'acide un peu étendu, l'action n'est pas aussi marquée que dans les expériences précédentes; on s'explique ainsi que la charge de coke d'une tour puisse durer assez longtemps avant d'être entamée au point de devoir être renouvelée.

On peut, en tout cas, conclure de ces expériences qu'il serait préférable de ne plus garnir les tours de Gay-Lussac avec du coke et de remplacer cette garniture par une matière inattaquable comme dans les tours à plateaux préconisées par Lunge et Rohrmann.

A. et P. B.

**Recherches sur le procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque; H. SCHREIB** (*Zeit. f. angew. Chem.*, 1889, p. 445 et 486). — Dans un article précédent (*Zeit. f. angew.*, 1888, p. 283) sur la théorie des réactions qui se passent dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, l'auteur a développé les principes sur lesquels est fondé un procédé de traitement des eaux-mères du bicarbonate de soude, dans le but de les faire rentrer dans le travail et d'éviter ainsi les pertes en chlorure de sodium.

Son procédé repose sur les trois réactions suivantes :

1° Le chlorure de sodium agit sur une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque en précipitant une partie de ce sel, tandis que du chlorure de sodium se dissout jusqu'à ce que les deux sels soient contenus en proportions équivalentes dans la liqueur.

2° La solution du chlorure double ainsi obtenue peut dissoudre une forte proportion de carbonate d'ammoniaque, et dans ces conditions il se forme un précipité abondant de chlorhydrate d'ammoniaque.

3° Si on opère à basse température, on sépare une plus grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque et la liqueur peut alors dissoudre du chlorure de sodium.

Dans la pratique, ces trois réactions se passent en même temps, mais afin de déterminer leur influence respective, l'auteur les a examinées séparément.

Lorsqu'on traite une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque par du chlorure de sodium solide, on obtient un précipité de chlorhydrate d'ammoniaque, et du chlorure de sodium entre en solution. Il est bon d'agiter afin d'empêcher le sel de se recouvrir de chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui gênerait la dissolution.

La solution ainsi obtenue renferme les deux sels en quantités à peu près équivalentes (mol. à mol.); cependant les résultats ne sont pas tout à fait constants; voici la moyenne de plusieurs expériences :

| | | |
|---|---|---|
| Densité du liquide | 1,1758 | |
| Poids total des sels en dissolution | $37^{gr},17$ | pour $100^{cc}$ |
| Chlorure de sodium | $20^{gr},05$ | — |
| Chlorhydrate d'ammoniaque | $17^{gr},12$ | — |
| Température de l'expérience | 20° | |

En supposant les deux sels dissous en proportions moléculaires, de façon à former le chlorure double NaCl. $AzH^4Cl$, on aurait donc un excès de 1.34 0/0 de chlorure de sodium sur les nombres théoriques.

Le résultat est moins bon si on opère en sens inverse, c'est-à-dire si on fait agir du chlorhydrate d'ammoniaque solide sur une solution saturée de chlorure de sodium ; cependant il se précipite du chlorure de sodium, et du chlorhydrate d'ammoniaque entre en dissolution.

Voici la moyenne des résultats de plusieurs expériences :

| | | |
|---|---|---|
| Densité du liquide.................. | 1,1819 | |
| Poids total des sels en dissolution.... | 35gr,63 | pour 100cc |
| Chlorure de sodium.................. | 23gr,71 | — |
| Chlorhydrate d'ammoniaque......... | 11gr,92 | — |

Le meilleur moyen pour obtenir la solution du chlorure double d'ammonium et de sodium consiste à mélanger des solutions concentrées des deux sels en proportions convenables et d'évaporer le liquide.

La solution ainsi obtenue renferme en moyenne :

| | | |
|---|---|---|
| Densité du liquide.................. | 1,1765 | |
| Poids total des sels en dissolution... | 37gr,91 | pour 100cc |
| Chlorure de sodium.................. | 19gr,83 | — |
| Chlorhydrate d'ammoniaque......... | 18gr,08 | — |

Le sel double renferme théoriquement : NaCl. 19.79 et $AzH^4.Cl$ 18.14 0/0.

Si on évapore une telle solution de chlorure double, les cristaux qui se déposent ont exactement la composition du chlorure double. A la température de l'ébullition la solution renferme les deux sels dans les mêmes proportions; mais si on refroidit la liqueur à la température de + 2° à — 5°, le sel double se dissocie avec séparation de chlorhydrate d'ammoniaque.

Si l'on fait arriver du gaz ammoniac dans la solution du chlorure double, il se sépare une quantité à peu près égale des deux chlorures, mais la solubilité du chlorure double diminue à mesure que la quantité d'ammoniaque augmente.

Si dans cette solution ammoniacale on fait arriver de l'acide carbonique jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit transformée en carbonate neutre, il ne se prépipite plus alors que du sel ammoniac et point de chlorure de sodium.

De même si on refroidit cette solution, il ne se précipite que du chlorhydrate d'ammoniaque.

En combinant ces réactions, il est possible d'obtenir avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque une liqueur contenant 25,5 0/0 de NaCl et seulement 4,1 0/0 de $AzH^4Cl$.

Le tableau suivant montre le résultat de chacune de ces opérations sur une solution de chlorhydrate d'ammoniaque pur.

| | $AzH^4.Cl$ en grammes pour 100 centimètres cubes. | NaCl en grammes pour 100 centimètres cubes. | $AzH^3$ en grammes pour 100 centimètres cubes. | $(AzH^4)^2CO^3$ en grammes pour 100 centimètres cubes. |
|---|---|---|---|---|
| I. — $AzH^4.Cl$ dissous dans l'eau. | 28,72 | » | » | » |
| II. — La solution précédente agitée à 20° avec NaCl...... | 17,12 | 20,05 | » | » |
| III. — La solution précédente traitée par $AzH^3$............ | 15,93 | 16,75 | 6,71 | » |
| IV. — La solution précédente traitée par $CO^2$............ | 13,04 | 17,78 | » | 18,80 |
| V. — La solution précédente refroidie à — 5° et traitée par NaCl............... | 8,05 | 23,40 | » | 18,80 |
| VI. — La solution II traitée directement par $(AzH^4)^2CO^3$ et NaCl à 45°, puis refroidie à + 2° et traitée par NaCl. | 4,10 | 25,50 | » | 19,50 |

En saturant la solution VI d'acide carbonique, on précipite du bicarbonate de soude et la solution renferme alors 21 grammes $AzH^4Cl$ et 9 grammes NaCl pour 100 centimètres cubes.

Il ne faut pas, dans ces expériences, employer le carbonate d'ammoniaque du commerce qui renferme un excès d'acide et qui pourrait précipiter du bicarbonate de soude avec le chlorhydrate d'ammoniaque. On obtient le carbonate neutre tout à fait pur en distillant un mélange de carbonate de chaux et de chlorhydrate d'ammoniaque.

D'après ce qui précède, on voit donc que, dans la solution VI, on arrive à transformer 16,5 de chlorure de sodium en bicarbonate par 100 centimètres cubes de liqueur qui renferment 25,5 de NaCl. Le rendement est encore augmenté lorsque, pendant la carbonatation, le liquide est maintenu en contact avec du chlorure de sodium. De cette façon, en opérant sur la lessive régénérée, on arrive à décomposer au moins autant de chlorure de sodium que dans le procédé habituel par l'emploi de la solution de chlorure de sodium seule.

La régénération peut toujours s'effectuer, et il ne peut se produire de perturbation que lorsque, par le sel gemme employé, il entre une trop grande quantité de sulfate dans la marche du procédé, auquel cas il faudrait changer de solution.

L'auteur décrit ensuite l'application en grand de son procédé et il donne la disposition d'une fabrique de soude à l'ammoniaque.

Le liquide provenant de la filtration du bicarbonate de soude qui contient du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorure de sodium est amené dans un cylindre A qui communique par des tuyaux *a* et *b* avec un cylindre plus petit B. Celui-ci est rempli de chlorure de sodium qui repose sur une tôle perforée *c*. Le liquide remplit les cylindres jusqu'au niveau *i*. En B, le liquide dissout du sel et, sa densité augmentant, tombe en A par le tuyau *b*, de sorte qu'il s'établit une circulation dans le système. On fait arriver pendant ce temps par le tube *d* de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, en ayant soin de laisser toujours un petit excès d'ammoniaque. Pendant l'opération le liquide s'échauffe notablement; on laisse la température monter jusqu'à 50° environ, afin de dissoudre le plus possible de sel. Par le tube *g*, on comprime alors de l'air dans le cylindre B afin de refouler tout le liquide qu'il renferme dans le cylindre A et on ferme les robinets *e* et *f*. Lorsque le liquide est suffisamment chargé de carbonate neutre d'ammoniaque, on le refroidit en faisant circuler de l'eau dans le serpentin K. On l'amène ainsi à la température de 5 à 10°, et si l'eau ne suffit pas pour cela, on emploie une machine frigorifique.

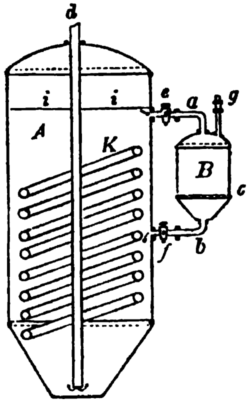


Fig. 6.

Quand la solution est suffisamment refroidie, on la laisse déposer, ce qui permet de soutirer la plus grande partie du liquide clair; le restant, qui contient le sel ammoniac en suspension, est filtré et ensuite pressé. Le sel ammoniac ainsi obtenu contient environ 98 0/0 de $AzH^4Cl$ et 2 0/0 de NaCl.

Le liquide clair est alors envoyé aux colonnes à carbonatation qui sont en communication comme l'appareil précédent avec un cylindre placé latéralement et renfermant du sel. Dans cette opération, on précipite le bicarbonate de soude.

Le sel ammoniac pressé sert à préparer de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque; pour cela, on le traite par un lait de chaux et on distille; on obtient ainsi du chlorure de calcium ne renfermant qu'une faible proportion de sel de soude.

Il est plus avantageux de traiter ce sel en solution concentrée par du carbonate de chaux pulvérisé, ou mieux encore de chauffer le mélange des deux sels secs dans des fours appropriés (*Bull. Soc. chim., 3<sup>e</sup> série*, t. 3, p. 489). On obtient ainsi en même temps l'ammoniaque et l'acide carbonique ainsi que du chlorure de calcium fondu.

L'auteur montre ensuite les avantages de son procédé sur l'ancienne méthode.

Entre autres avantages il fournit plus facilememt et plus économiquement le chlorure de calcium fondu, mais c'est surtout le rendement du sel en carbonate de soude qu'il importe de considérer.

L'auteur estime à 200 kilogrammes la quantité de chlorure de sodium mise en œuvre pour fabriquer 100 kilogrammes de carbonate de soude par l'ancien procédé ; par la nouvelle méthode, qui permet de récupérer le chlorure de sodium restant dans les eaux-mères du bicarbonate de soude, on ne consommerait plus, d'après lui, que 115 à 120 kilogrammes de sel, ce qui correspondrait à une économie de 80 kilogrammes de sel par 100 kilogrammes de carbonate de soude fabriqué.

Une autre cause de perte est celle qui résulte de la dissolution d'une certaine quantité de bicarbonate de soude dans l'eau employée au lavage de ce précipité. L'auteur pense qu'on pourrait supprimer ce lavage et le remplacer par un traitement à l'huile minérale qui déplacerait l'eau-mère qui imprègne le bicarbonate de soude. On augmenterait ainsi d'autant le rendement. A. et P. B.

**Nouveau procédé de traitement de la kainite** (D. R. P., n° 50596. *Zeit. f. angew. Chemie*, 1890, p. 115). — On a remarqué dans l'usine de Westeregeln (Consolidirte Alkaliwerke) que dans le traitement actuel de la kainite, $KCl.MgSO^4.3H^2O$, ce composé subit une transformation qui donne naissance à du sulfate double de potassium et de magnésium. Il est probable que ceci est dû aux quantités relatives de chlorure de potassium et de sulfate de magnésium en présence. De récentes expériences ont montré que cette réaction dépend uniquement de la quantité de magnésie contenue dans la solution à l'état de chlorure ou de sulfate.

Le procédé breveté par l'usine a pour but d'empêcher la double décomposition entre le chlorure de potassium et le sulfate de magnésium de la kainite en employant à cet effet une solution suffisamment concentrée de chlorure de magnésium. On utilise avantageusement dans ce but les lessives finales du traitement de la carnallite et qui renferme environ 30 0/0 de chlorure de magnésium.

On chauffe, dans des chaudières à air libre, la kainite finement pulvérisée dans cette solution de chlorure de magnésium. Dans ces conditions la kainite perd son eau de cristallisation et se transforme en une poudre ténue qui reste en suspension dans le liquide, tandis que les impuretés (sel gemme, anhydrite, etc.) se précipitent. On peut de cette façon séparer la kainite en suspension des impuretés qui forment le dépôt. On chauffe ainsi plus ou moins longtemps suivant l'état de division de la kainite.

La liqueur, tenant en suspension la kainite, est abandonnée au dépôt dans des bacs, et après quelque temps, le produit est séparé sous forme d'une boue épaisse. Le liquide clair décanté peut servir au traitement de nouvelles quantités de kainite.

Finalement, si on le laisse refroidir, il laisse déposer des cristaux de carnallite artificielle. A l'ébullition, en effet, les solutions de chlorure de magnésium ne dissolvent que des quantités insignifiantes des substances qui accompagnent la kainite (sel gemme, etc.) et de sulfate de magnésium, mais dissolvent, au contraire, beaucoup de chlorure de potassium. Si on chauffe la kainite en présence d'une grande quantité de solution de chlorure de magnésium, on peut même dissoudre tout le chlorure de potassium qu'elle renferme; il ne reste alors en suspension dans le liquide que du sulfate de magnésium pur, ayant la composition de la kieserite.

D'un autre côté, le chlorure de potassium reste avec le sulfate de magnésium, si la solution de chlorure de magnésium employée est saturée de chlorure de potassium à la température de l'opération.

Pour séparer la boue de kainite de la solution de chlorure de magnésium qui l'imprégne, on emploie le vide, le filtre-presse ou tout autre moyen industriel. Le produit solide ainsi obtenu est formé surtout de chlorure de potassium et de sulfate de magnésium et est employé comme matière première pour la fabrication du sulfate de potassium et de ses sels doubles.

A. et P. B.

**Fabrication du carbonate de potassium au moyen de la kainite; H. JANNASCH** (D. R. P., n° 51224. *Zeit. f. angew. Chemie*, 1890, p. 248). — En principe on traite à l'ébullition une solution saturée de sulfate de potassium par de la withérite finement pulvérisée.

La kainite est d'abord débarrassée de l'excès de chlorure de magnésium qu'elle renferme. Pour cela 100 kilogrammes de kainite finement pulvérisée sont traités par 24 litres d'eau froide, et on remue fréquemment le mélange pendant trente-six heures. On décante alors la liqueur qui, dans ces conditions, marque 34° B.

On verse ensuite sur la kainite ainsi purifiée une solution froide de 8 kilogrammes de chlorure de potassium à 80 0/0 dans 24 litres d'eau, et on laisse en contact pendant trente-six heures en agitant fréquemment; la lessive décantée marque environ 30° B. On traite de nouveau le résidu par une solution de chlorure de potassium, au même degré de concentration, jusqu'à ce que la liqueur décantée ne marque plus que 20° B. Les eaux de lavage enlèvent du chlorure de potassium, du chlorure de sodium et du chlorure de magnésium; le produit insoluble est du sulfate de potassium pur, qu'on lave à l'eau froide pour enlever le liquide qui l'imprègne.

Pour séparer le chlorure de potassium des lessives obtenues dans le traitement précédent, on les concentre d'abord jusqu'à 32° B. et on les abandonne à la cristallisation. Les cristaux ainsi obtenus sont couverts d'eau froide et on laisse en contact pendant six heures. On décante alors le liquide, qui s'est chargé de chlorure de magnésium et de chlorure de sodium. Le résidu est du chlorure de potassium pur, qu'on peut employer de nouveau à la fabrication du sulfate de potassium, comme il vient d'être indiqué.

Ce traitement fournit environ 41 kilogrammes de sulfate de potassium par 100 kilogrammes de kainite employée. Le sulfate obtenu (41 kilogrammes) est dissous dans 41 litres d'eau, et on ajoute peu à peu à la solution, portée à l'ébullition, 20 kilogrammes de withérite finement pulvérisée. La réaction terminée, on filtre et on concentre la liqueur. On obtient ainsi 38 kilogrammes de carbonate de potassium pur. Le résidu de sulfate de baryum, dont on obtient environ 40 kilogrammes dans l'opération précédente, peut, après lavage, être employé comme blanc fixe. A. et P. B.

**Sur l'eau oxygénée, sa conservation et ses usages industriels; C. KINGZETT** (*J. of. Ch. Ind.*, 1890, p. 3). — L'eau oxygénée est un produit qui a pris depuis quelque temps une grande importance dans l'industrie; elle est surtout employée pour le blanchiment des fibres textiles et autres matières, sur lesquelles on ne peut pas faire agir le chlore; c'est aussi un excellent antiseptique.

L'eau oxygénée doit ses propriétés à la facilité avec laquelle elle perd de l'oxygène; c'est, par conséquent, un oxydant énergique.

La décomposition spontanée de l'eau oxygénée a été cause que, pendant longtemps, ce produit n'a pas pu être appliqué aux opérations industrielles; on sait cependant que sa stabilité est beaucoup plus grande en présence d'une petite quantité d'acide.

G. E. Davis (*Chem. News.*, t. 40, p. 221) a étudié la décomposition spontanée de l'eau oxygénée. Il a constaté que la vitesse de décomposition n'est pas constante; elle varie avec la température et surtout le degré de pureté du produit, la lumière a aussi une influence. Dans certains cas la solution change peu de titre, et d'autres fois elle est complètement décomposée au bout de quelques semaines, et même plus rapidement encore.

Cependant certains produits ajoutés à l'eau oxygénée favorisent sa conservation, tel est, par exemple, l'éther. Davis a pu ainsi, en l'additionnant d'un peu d'éther, conserver de l'eau oxygénée, sans altération, pendant deux mois.

Il attribue l'action de l'éther à ce que ce corps donne lui-même de l'eau oxygénée en s'oxydant à l'air humide, ou encore à ce que, en raison de la facilité avec laquelle il se volatilise, ce produit exerce une faible pression sur la solution.

L'auteur a étudié l'influence de nombreux produits sur les solutions d'eau oxygénée.

Pour faire ces expériences il prend 50 centimètres cubes d'eau oxygénée d'un titre connu (et tel que 100 centimètres cubes mettent en liberté d'une solution acidulée d'iodure de potassium une quantité d'iode correspondant à 730 centimètres cubes d'une solution d'hyposulfite de soude au 1/10 normale) auquel il ajoute $0^{gr},5$ du produit à essayer.

Le mélange est introduit dans des flacons bien bouchés et exposés à la lumière. De temps en temps il prend le titre de l'eau oxygénée ainsi traitée par la réaction précédente. Le tableau suivant donne le résultat de ces expériences :

| SUBSTANCE AJOUTÉE 5 %. | TITRE primitif en centimètres cubes d'hyposulfite pour 100 centimètres cubes $H^2O^2$. | TITRE après 20 jours. | TITRE après 62 jours. | TITRE après 176 jours. | PERTE %. |
|---|---|---|---|---|---|
| Eau oxygénée pure | $730^{cc}$ | 730 | 706 | 586 | 20 |
| Sulfate de potassium |  | 710 | 690 | 562 | 23 |
| — de sodium |  | 720 | 706 | 592 | 19 |
| — d'ammonium |  | 720 | 704 | 586 | 20 |
| — de magnésium |  | 726 | 508 | 146 | 80 |
| — de fer |  | 46 | 42 | 26 | 96 |
| — d'aluminium |  | 698 | 592 | 274 | 62 |
| — de mercure |  | 660 | 442 | 94 | 87 |
| — de cuivre |  | 158 | 74 | 52 | 93 |
| — de zinc |  | 704 | 576 | 292 | 60 |
| — de manganèse |  | 574 | 338 | 54 | 92 |
| Azotate de potassium |  | 730 | 706 | 618 | 15 |
| — de sodium |  | 730 | 718 | 616 | 15 |
| — d'ammonium |  | 730 | 708 | 594 | 19 |
| — de baryum |  | 724 | 712 | 610 | 16 |
| — de strontium |  | 736 | 724 | 630 | 14 |
| — de calcium |  | 724 | 716 | 600 | 18 |
| — de magnésium |  | 734 | 716 | 608 | 17 |
| — de fer |  | 52 | 36 | 20 | 97 |
| — de cuivre |  | 226 | 82 | 54 | 93 |
| — de zinc |  | 726 | 60 | 38 | 95 |
| — de plomb |  | 714 | 570 | 254 | 65 |
| — mercurique |  | 726 | 670 | 46 | 94 |
| Chlorure de potassium |  | 710 | 702 | 606 | 17 |
| — de sodium |  | 722 | 668 | 392 | 46 |
| — d'ammonium |  | 724 | 712 | 618 | 15 |
| — de baryum |  | 712 | 720 | 630 | 14 |
| — de strontium |  | 724 | 714 | 610 | 16 |
| — de calcium |  | 740 | 724 | 620 | 15 |
| — de magnésium |  | 722 | 710 | 620 | 15 |
| — d'aluminium |  | 524 | 228 | 44 | 94 |
| — ferrique |  | 68 | 54 | 52 | 93 |
| — cuivrique |  | 82 | 74 | 76 | 90 |
| — de plomb |  | 692 | 484 | 84 | 88 |
| — stanneux |  | 648 | 642 | 562 | 23 |
| — de zinc |  | 720 | 718 | 544 | 25 |
| — mercurique |  | 724 | 712 | 606 | 17 |

On voit que parmi tous ces sels il n'en est aucun qui donne de la stabilité à l'eau oxygénée, bien que quelques-uns n'aient qu'une faible influence sur la décomposition ; la plupart, au contraire, facilitent la décomposition, et quelques-uns d'une façon très active.

L'auteur a essayé de même beaucoup d'autres produits, et on trouvera les résultats de ses expériences dans les tableaux suivants.

Certaines substances agissent comme agents de conservation, tels sont : l'alcool, la glycérine, le chloroforme, le phénol, l'éther, l'acide acétique, le bisulfate de potassium, etc. Il a expérimenté avec de l'eau neutre et quelquefois avec de l'eau légèrement acide. On obtient le meilleur résultat avec l'eau neutre, car, bien qu'une trace d'acide sulfurique lui donne de la stabilité, il est à ce point de vue inférieur à l'éther, l'alcool, le thymol, l'acide camphorique, le camphre, etc.

| SUBSTANCE AJOUTÉE. | QUANTITÉ. | TITRE primitif. | APRÈS 29 jours. | APRÈS 63 jours. | PERTE %. |
|---|---|---|---|---|---|
| Eau oxygénée pure | » | 870 | 732 | 674 | 22 |
| Alcool | 2.5 % | 822 | 716 | 756 | 8 |
| Glycérine | 2.0 % | 85 | 730 | 746 | 13 |
| Eau oxygénée pure | » | 738 | 686 | » | 7 |
| Borax | 5 % | 710 | 80 | » | 89 |
| Acide chlorhydrique | $15^{cc}$ (solution)<br>HCl à 33,8 %. | 650 | 156 | » | 76 |
| Chloral | 5 % | 718 | 626 | » | 13 |
| Acide oxalique | 5 % | 714 | 278 | » | 61 |
| | | | Après 31 jours. | | |
| Eau oxygénée pure | » | 724 | 732 | » | 0 |
| Acide phénol sulfurique | 5 % | 628 | 686 | » | 0 |
| Acide borique | 5 % | 712 | 572 | » | 20 |

| SUBSTANCE AJOUTÉE. | QUANTITÉ. | TITRE primitif. | APRÈS 22 jours. | APRÈS 53 jours. | APRÈS 81 jours. | APRÈS 182 jours. | PERTE %. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eau oxygénée pure | » | 794 | 206 | 20 | 0 | » | 100 |
| Benzoate de soude | 5 % | 614 | 34 | » | » | » | 100 |
| Chloroforme et alcool | $5^{cc}$ chlorof. et $50^{cc}$ alcool | 742 | 742 | 731 | 604 | 660 | 11 |
| Borax neutralisé par l'acide borique | 5 % | 724 | 32 | » | » | » | 100 |
| Phénol | 5 % | 816 | 752 | 630 | 558 | 480 | 41 |

| SUBSTANCE AJOUTÉE. | QUANTITÉ. | TITRE primitif. | APRÈS 36 jours. | APRÈS 67 jours. | APRÈS 116 jours. | APRÈS 165 jours. | PERTE %. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eau oxygénée pure....... | » | 788 | 22 | 0 | » | » | 100 |
| Chlorate de potasse...... | 5 % | 846 | 66 | 50 | 0 | » | 100 |
| Éther..................... | $5^{cc}$ | 798 | 688 | 666 | 700 | 640 | 19.8 |
| Acide acétique cristallisable................. | $5^{cc}$ | 794 | 748 | 698 | 660 | 620 | 21.9 |
| Potasse caustique........ | 5 % | 782 | 32 | 14 | 0 | » | 100 |
| Bisulfate de potasse...... | 5 % | 796 | 778 | 738 | 740 | 680 | 14.5 |

Les expériences résumées dans le tableau suivant ont été faites avec une même eau oxygénée, dont le titre était de 1296, à laquelle on ajoutait 1 0/0 du produit à essayer. Nous donnons seulement la perte observée.

| SUBSTANCE AJOUTÉE. | PERTE % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | après 28 jours | après 44 jours | après 98 jours | après 202 jours | après 300 jours | après 328 jours | après 405 jours | après 499 jours |
| Eau oxygénée pure........... | 10 | 12 | 27.4 | 39 | 59.8 | 73.7 | 83 | 89.2 |
| Eau oxygénée (additionnée de $SO^4H^2$ le 46$^e$ jour).......... | 9 | 12 | 22.8 | 27.6 | 38.2 | 47.5 | 60.4 | 68.3 |
| Alcool...................... | 1 | 0 | 7.4 | 7.5 | 2.7 | 12 | 21.2 | 22.8 |
| Éther....................... | 0 | 0 | 4.3 | 2.4 | 0 | 7.4 | 13.1 | 15.9 |
| Chloroforme................. | 4 | 4 | 13.5 | 18.3 | 27.4 | 41.3 | 56.1 | » |
| Acide acétique cristallisable.. | 0 | 0 | 8.9 | 11.4 | 18.2 | 30.5 | 50.4 | » |
| Glycérine ($d = 1,260$)......... | 3 | 3 | 12 | 17.9 | 36.7 | 55.2 | 71.7 | » |
| Phénol cristallisé............ | 9 | 7 | 18.2 | 20.1 | 29 | 33.6 | 44.8 | » |
| β-naphtol.......... ......... | 12 | 10 | 24.3 | 31 | » | » | » | » |
| Chloral..................... | 1 | 0 | 13.5 | 20.5 | 41.3 | 59.8 | 61.7 | » |
| Thymol...................... | 6 | 4 | 13.5 | 16.2 | 30.5 | 35.1 | 46.3 | » |
| Acide phénylacétique......... | 0 | 0 | 8.9 | 9.7 | 21.3 | 27.4 | 40.5 | » |
| Acide phénolsulfurique........ | 3 | 3 | 7.4 | 9.7 | 25.8 | 33.6 | 41.9 | » |
| Acide borique................ | 18 | 24 | 38.2 | 54.4 | » | » | » | » |
| Bisulfate de potassium........ | 4 | 3 | 16.6 | 13.5 | 38.2 | 47.5 | 58.9 | » |
| Chlorure de potassium........ | 15 | 18 | 38.2 | 46.7 | » | » | » | » |
| Sulfate de sodium............ | 12 | 13 | 30.5 | 38.2 | » | » | » | » |
| Azotate de sodium............ | 0 | 13 | 32.1 | 39 | » | » | » | » |
| Acétate de sodium........... | 92 | 95 | » | » | » | » | » | » |
| Chlorure de baryum.......... | 16 | 19 | 38.2 | 45.2 | » | » | » | » |
| Chlorure de sodium.......... | 10 | 13 | 32.1 | 39.4 | » | » | » | » |
| Chlorure mercurique......... | 7 | 7 | 35 | 44 | » | » | » | » |

Le tableau suivant résume une nouvelle série d'expériences faites sur d'autres produits avec de l'eau oxygénée, titrant primitivement 1,540 centimètres cubes de liqueur d'hyposulfite par la méthode indiquée plus haut, additionnée de 1 gramme de chaque substance pour 100 centimètres cubes.

| SUBSTANCE AJOUTÉE | PERTE % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | après 43 jours. | après 97 jours. | après 176 jours. | après 270 jours. |
| Eau oxygénée dans du verre blanc. | 25 | 54 | 71.7 | 75.9 |
| Eau oxygénée dans du verre bleu. | 10 | 42 | 60.4 | 65.5 |
| Acide nitrique | 16 | 51 | 73 | » |
| Acide salicylique | 19 | 34 | 47.4 | » |
| Acide camphorique | 0 | 8 | 18.5 | 23.3 |
| Camphre | 2 | 8 | 18.1 | 18.1 |
| Menthol | 0 | 9 | 17.2 | 13.8 |
| Nicotine | 29 | 45 | 54.2 | » |
| Créosote | 13 | 22 | 28.2 | » |

Les tableaux précédents dispensent de toute explication et montrent bien de quelle façon se comporte l'eau oxygénée en présence des principaux produits chimiques.

On remarque cependant que cette décomposition de l'eau oxygénée se fait quelquefois d'une façon très irrégulière, difficile à expliquer. On verra, en outre, que dans certains cas elle paraît s'enrichir à un moment donné; l'auteur ne dit pas si ce résultat doit être attribué à des erreurs d'expériences ou à une augmentation réelle.

Quelques-uns de ces produits peuvent être utilisés pour provoquer la décomposition lente de l'eau oxygénée dans les opérations du blanchiment. Généralement on l'aditionne pour cela d'une trace d'alcali, ammoniaque, carbonate de soude, etc., mais ces produits agissent trop énergiquement. L'auteur propose de les remplacer par certains produits qui figurent dans les tableaux précédents, et recommande particulièrement le borax. A. et P. B.

Le Gérant : G. MASSON.

---

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 30.7.90.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

### SÉANCE DU 11 JUILLET 1890.

*Présidence de* M. Grimaux.

Est présenté pour devenir membre de la Société :

M. **Rolet**, pharmacien de première classe, à Saint-Dizier, présenté par MM. Friedel et Behal.

M. A. **Béchamp**, après avoir rappelé les sens divers que les auteurs ont donnés au mot « coagulation », retrace l'histoire des matières albuminoïdes du blanc d'œuf. Passant à l'étude des albuminoïdes du lait, il conclut que l'isolement de la caséine par l'acide acétique est un phénomène de déplacement et non pas une véritable coagulation.

M. A. Béchamp montre de plus que l'étude des pouvoirs rotatoires et les autres propriétés de la lactalbumine et de la galactozymase les distinguent absolument de la caséine comme de l'albumine, et que ces matières sont des espèces chimiques bien distinctes.

M. A. **Gautier**, à propos de la communication de M. Béchamp, croit de son devoir d'avertir qu'il aurait à faire quelques réserves de détail, mais il pense qu'il est plus convenable d'attendre, pour les formuler, la publication du mémoire de M. Béchamp. Il lui demande s'il a observé, au cours de son travail sur la transformation des albuminoïdes, le passage de ces corps à l'état de gelées ou de substances d'aspect gommeux ou pectique. Sur la réponse négative de M. Béchamp, M. A. Gautier indique deux cas où il a eu l'occasion d'observer cet état particulier des albuminoïdes et donne à ce sujet quelques détails qu'il développera ultérieurement.

M. **Bouveault** rappelle en quelques mots le procédé de formation des nitriles β-acétoniques que M. Hanriot et lui ont obtenu à l'aide du propionitrile et la formule de constitution du dérivé sodé qui leur a donné naissance. Si l'on rapproche ces faits des expériences de M. E. von Meyer sur d'autres nitriles, on s'aperçoit qu'en appliquant la méthode de MM. Hanriot et Bouveault, on peut faire la synthèse de tous les nitriles β-acétoniques.

Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans un de ces nitriles dissous dans un alcool, en ayant soin de refroidir, on obtient, après décomposition par l'eau, l'éther correspondant; ce qui permet d'obtenir simplement tous les éthers β acétoniques.

Tandis que l'éther propionylpropionique se combine à l'aniline en donnant une méthyléthyloxyquinoléine, un nitrile donne une phénylimide; M. Bouveault décrit les composés analogues obtenus avec l'orthotoluidine, la mésidine, l'α- et la β-naphtylamine et le produit de la combinaison de l'α-orthotoluidine avec le diméthylpropionylacétonitrile; il établit la constitution de ces différents corps.

Le méthylpropionylacétonitrile donne une hydrazine dont les propriétés sont très différentes de celles des dérivés obtenus avec les diverses amines.

M. E. Léger a étudié l'action du camphre sur quelques phénols et dérivés phénoliques. Il a constaté que le camphre forme avec ces corps des combinaisons moléculaires instables. Il a préparé les combinaisons du camphre avec le phénol ordinaire, la résorcine, les naphtols α et β, l'acide salicylique et le salol.

M. le Président présente à la Société, au nom de M. Berthelot, le premier fascicule des *Grundlagen der Chemie* de M. Mendelejeff, traduit du russe en allemand par MM. Jaweis et Thillot.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

### N° 85. — Sur la dissociation du tétrachlorure de sélénium;

par **M. C. CHABRIÉ.**

Dans une note récente (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. 2, p. 784) M. W. Ramsay attaque les conclusions d'une expérience que j'ai publiée (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. 2, p. 677) relative à la dissociation du tétrachlorure de sélénium.

Dans cette expérience, j'avais plongé un tube à essai long et recourbé contenant du chlorure $SeCl^4$ dans un bain d'huile chauffé préalablement à 300°.

Dans ces circonstances, tout le tétrachlorure venait se condenser dans les parties froides du tube sans laisser trace de sélénium au fond de ce tube.

Je me croyais donc autorisé à dire que le tétrachlorure s'était dissocié en chlore et sous-chlorure, tous deux volatils, qui s'étaient recombinés dans les portions moins chaudes du récipient.

M. W. Ramsay contredit ces conclusions en disant que le tétrachlorure a distillé à 190°, bien qu'étant plongé dans un bain à 300°, et qu'il ne s'est pas dissocié, ce qui expliquerait, en effet, l'absence de sélénium observée.

J'ai recommencé cette expérience en mettant un thermomètre dans le tube contenant le tétrachlorure. Dans ces conditions, j'ai observé qu'en mettant 1 gramme de chlorure $SeCl^4$, dans un tube contenant un thermomètre, et en le plongeant dans un bain contenant 1 kilogramme d'huile environ, et chauffé préalablement à 300°, les choses se sont passées de la façon suivante : Le chlorure a commencé à se volatiliser à la température de 190°, puis le thermomètre a marqué rapidement 220°. A ce moment, j'ai constaté que la majeure partie du chlorure n'avait pas encore distillé. Enfin, la température a monté graduellement jusqu'à 300°, et il n'est *rien* resté (ni chlorure, ni sélénium) au fond du tube.

La quantité de tétrachlorure qui a distillé de 220° à 300° a assurément été dissociée (cela ressort des expériences précises de MM. Evans et Ramsay), et l'absence de sélénium produit, prouve bien que cette dissociation n'a pas donné du chlore et du sélénium.

Je crois donc pouvoir maintenir les conclusions de mes premières expériences relatives aux produits de la dissociation du tétrachlorure de sélénium.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

### **N° 86. — Moyen d'obtenir l'azhydre HAz ;**
### par **M. E.-J. MAUMENÉ.**

C'est la pyrolise du chlorure double $PtCl^2.HCl.H^3Az$.

La théorie générale conduit presque rigoureusement à l'équation

$$PtCl^2 + HCl.H^3Az = 2HCl + \overset{Pt}{\cancel{Az}} + HCl.HAz,$$

et il suffit d'opérer à une température constante. On met le chlorure dans une cornue en verre munie d'une tubulure effilée et fondue : les vapeurs, dirigées d'abord dans un petit flacon où elles passent à la surface d'un poids d'eau connu, puis dans un gros tube contenant un peu de potasse, sont conduites enfin dans une terrine ou cuve à eau.

Voici les détails d'une expérience :

Pas de trace de chlore.
Poids de chlorure séché à 100°, 77$^{\text{gr}}$,044.
HCl.HAz théorique, 17$^{\text{gr}}$,795.

| | | |
|---|---|---|
| Obtenu : 1° à la voûte de la cornue et coude du tube | $^{\text{gr}}$ 16,804 | |
| 2° retombé sur le platine | 0,680 | |
| 3° entraîné dans le flacon | 0,102 | |
| | 17,586 | manque 0,211 |

HCl théorique, 25$^{\text{gr}}$,222.

| | | |
|---|---|---|
| Obtenu : 1° en solution dans l'eau | $^{\text{gr}}$ 24,305 | |
| 2° en ClK sur la potasse | 0,807 | |
| | 25,112 | manque 0,110 |

Le platine reste à l'état d'éponge; mais les parties contiguës au verre sont miroitantes et forment quelques étoiles (groupes de cristaux très minces). La masse spongieuse, chauffée dans un tube dont l'air est en grande partie diminué par du $KO.SO^3$ en grains, m'a donné un peu d'azote pur (chlorure, 124$^{\text{gr}}$,3; azote, 34$^{\text{cc}}$,5 sur l'eau).

Le chlorhydrate d'HAz est doué au plus haut degré de la propriété de grimper. Il faut tenir la solution dans un flacon et ce flacon dans une capsule : on arrive à produire des cristaux orthorhombiques très nets à 6 faces. Plusieurs chimistes les ont vus.

Le chlorhydrate s'unit au chlorure de fer.

| | |
|---|---|
| $Fe^2Cl^3$ 162.5 × 1/3 | 54.2 |
| HCl.HAz | 51.5 |

Les cristaux séchés par ma méthode contiennent :

| | | |
|---|---|---|
| 8,0HO | (à peu près) | au-dessous de + 10°, |
| 3,4HO | — | jusqu'à 43°, |
| 0,8HO | — | à 100°. |

Ce que je sais du gaz HAz et ce qu'il faut encore savoir d'essentiel, j'espère le communiquer prochainement (1).

---

(1) Je ne puis manquer au devoir de remercier M. Mathay de Londres, pour l'extrême obligeance mise à me procurer plus de 1200 grammes du sel obtenu dans sa fabrication et à m'en promettre davantage sur ma demande.

## N° 87. — Remarques sur le phénomène de coagulation ; par M. A. BÉCHAMP.

D'après les dictionnaires, la coagulation consiste essentiellement dans le passage *brusque* d'une matière liquide à l'*état solide* ou *demi-solide*, et de l'état demi-solide à l'état solide. On disait même autrefois d'une vapeur qui se liquéfie, d'un sel qui devient insoluble, qu'ils « se coagulent ». A ces notions, les chimistes ont ajouté celle d'insolubilité quand il s'agissait des matières albuminoïdes.

Fourcroy disait que l'albumine « est concrescible et solidifiable par la chaleur », et Macquer que le blanc d'œuf et le sérum du sang sont caractérisés par la *coagulation* et l'*insolubilité* qui en résulte, que la chaleur leur fait subir. Dumas et Cahours, parlant du jaune d'œuf durci par la chaleur et épuisé par l'éther, disaient de même : « Il reste une substance albumineuse incolore *coagulée* et, par conséquent, insoluble. » Et Graham parlait de l'état *pecteux* des colloïdes qui précède la *coagulation absolue* qui est l'*insolubilité.*

Pour les chimistes, le sens du mot a été restreint : *coaguler* est fait synonyme de *devenir insoluble*, et quand il s'agit des matières albuminoïdes, l'insolubilité est relative à l'eau.

Et on a fini par attribuer à la coagulation ainsi définie une signification trop absolue. A été considérée comme albumine toute substance albuminoïde incolore dont les solutions, dans les mêmes conditions, se coagulent par la chaleur. C'est ainsi qu'on est arrivé à identifier comme étant la même albumine la substance coagulable du blanc d'œuf, du sérum sanguin, de la partie soluble du cristallin, etc., et certaines albumines qui ne se forment que dans l'état pathologique. On a été jusqu'à identifier la caséine avec l'albumine et à considérer la fibrine du sang comme étant de l'albumine coagulée, devenue insoluble par l'admission, dans sa molécule de certaines matières minérales et autres. C'est ainsi qu'on a cherché à expliquer la coagulation de l'albumine par l'influence soit de quelque acide ou de quelque base qui la souillerait, pensant que la substance organique pure, l'albumine du blanc d'œuf absolument débarrassée de matières étrangères, serait incoagulable. Mais il faut bien rappeler que Ad. Wurtz avait nettement démontré que son *albumine soluble*, extraite du blanc d'œuf, était parfaitement coagulable, quoique exempte d'acide ou de base. J'ai confirmé cette importante démonstration et démontré que non seulement cette albumine, que j'ai nommée *primovalbumine*, mais la *secondovalbumine*, l'autre albumine soluble du blanc d'œuf, est comme elle coagulable par la chaleur. Et je rappelle que le blanc d'œuf, outre ces deux albumines, contient la *leucozymase*, une substance soluble possédant avec la fonction zymasique toutes les propriétés des albuminoïdes, mais que ni la chaleur ni l'alcool ne coagulent. Mais on n'a pas plus tenu compte de la démonstration de Wurtz que de la mienne. Il importe pourtant de retenir qu'il existe des matières albuminoïdes solubles coagulables par elles-mêmes et d'autres qui sont incoagulables dans les mêmes conditions.

Quoi qu'il en soit, sans faire de distinctions à mes yeux devenues nécessaires, on a rapporté à la coagulation des phénomènes variés. Par exemple :

Le lait frais et le lait cuit se caillent plus ou moins rapidement;

Le lait frais et le lait cuit se caillent par une addition de présure;

Le lait frais ou le cuit se coagulent par l'addition d'un acide approprié.

Or, dans tous ces cas, le phénomène a été attribué à la coagulation de la caséine. Cependant le lait frais qui se caille spontanément s'aigrit d'abord; le lait cuit, au contraire, peut se cailler sans s'aigrir; la coagulation par la présure s'opère sans aigrissement, le milieu pouvant rester alcalin. Et ces divers phénomènes, l'un d'eux se manifestant sous l'influence d'un ferment, sont supposés du même ordre que la coagulation par un acide. Dans tous les cas, la caséine serait coagulée, c'est-à-dire devenue insoluble.

On a aussi appelé coagulation, dans tous les cas, la précipitation par l'alcool et l'insolubilité, souvent relative, qui en résulte, de certaines matières albuminoïdes solubles. Et on a aussi rapporté à la coagulation la séparation de la fibrine du sang au sortir de la veine, soit dans le caillot, soit par le battage.

D'un autre côté, n'existe-t-il pas des matières albuminoïdes insolubles, comme la fibrine, qui sont susceptibles de coagulation?

Ne pouvant embrasser l'ensemble du sujet dans une seule communication, je me bornerai aujourd'hui à l'étude du phénomène de la coagulation du lait par l'influence d'un acide.

*La caséine et les autres matières albuminoïdes du lait.* — Je rappelle d'abord une précédente communication dans laquelle j'ai prouvé que le lait de vache ne contient pas la caséine, mais des caséinates alcalins. Je concluais alors que l'action de l'acide acétique n'avait d'autre effet que de précipiter la caséine par une action de déplacement, et non par un phénomène de coagulation. Je veux démontrer, en outre, que la caséine est une substance douée de solubilité et qu'elle est incoagulable. J'étudierai ensuite les autres matières albuminoïdes du lait pour démontrer qu'elles ne peuvent point être confondues avec la caséine.

Et pour faire comprendre une particularité de cette dernière étude, je rappellerai que si à la solution d'un silicate alcalin, on ajoute un acide approprié, l'acide silicique peut s'en séparer à l'état de gelée, et que la silice isolée ainsi est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans les alcalis étendus. Dirait-on que la silice a été coagulée par l'acide qui l'a déplacée ? Mais cette même silice étant calcinée devient insoluble dans les mêmes dissolvants. On ne dit pas que la calcination l'a coagulée, mais que la chaleur lui a fait éprouver une modification qui l'a rendue insoluble dans les dissolvants ordinaires.

Cela posé, préparons la caséine comme j'ai appris à la préparer.

Pour des motifs qui seront exposés dans les communications ultérieures, il faut employer le lait de vache ou de chèvre absolument frais, autant que possible aussitôt après la traite. Sans le chauffer on y ajoute, goutte à goutte, de l'acide acétique pur, de façon que la liqueur donne franchement au papier de tournesol la teinte pelure d'oignon, moment où le bicaséinate produit d'abord est complètement décomposé. Bientôt après le lait est caillé. On filtre pour séparer le petit lait, lequel passe limpide. La caséine, en se précipitant, entraîne les globules et les microzymas laiteux. Le précipité doit être lavé de façon à le priver de tous les matériaux solubles du lait ; la masse essorée doit ensuite être complètement dégraissée à l'éther. Alors la matière, encore lavée à l'eau, est délayée dans un volume d'eau égal au volume du lait dont elle provient, et additionnée d'une solution de sesquicarbonate d'ammoniaque, de manière que la liqueur devienne légèrement, mais franchement alcaline et le demeure. Le précipité se dissout, mais la solution est trouble, à la fois par les débris des enveloppes globulaires et par les microzymas. On hâte la filtration en battant du papier à filtrer dans la liqueur. La filtration étant devenue limpide, on en précipite la caséine par l'acide acétique ajouté, comme pour le lait, en quantité exactement suffisante. La caséine recueillie est lavée à l'eau. Si elle est pure, les eaux-mères de la précipitation ne se troublent ni à l'ébullition, ni par une addition d'alcool. Si ce cas se présentait, il faudrait la redissoudre et la reprécipiter, etc. Par des lavages prolongés à l'eau, on lui enlève toute trace d'acide acétique : je m'en suis assuré directement. La préparation est longue, mais c'est à ce prix que je me suis procuré de la caséine pure, toujours semblable à elle-même. Son pouvoir rotatoire, en solution ammoniacale, rapportée à la teinte de passage, est

$$[\alpha] = -130^\circ \text{ (1)}.$$

La caséine a été isolée à la manière d'un acide insoluble. Montrons qu'elle n'est point absolument insoluble et qu'elle est incoagulable, même à la température de l'ébullition de l'eau.

Un grand excès de caséine a été abandonné, à la température ordinaire, au contact de l'eau distillée. Selon la durée, après vingt-quatre à vingt-six heures, la quantité dissoute a été de $0^{gr},24$ à $0^{gr},30$ pour 1,000 centimètres cubes.

La caséine issue de cette expérience a été abandonnée dans l'eau, en agitant souvent, pendant cinquante-deux heures : elle a fourni une solution limpide contenant $1^{gr},005$ de matière dans 1,000 centimètres cubes. Cette solution ne coagule pas par la chaleur. Nous avons trouvé, M. Guye et moi, que, dans un tube de 50 centimètres, cette solution déviait le plan de polarisation de 32 minutes à gauche, à l'appareil à pénombre, ce qui donne sensiblement, pour la teinte de passage :

$$[\alpha]_j = -117^\circ.$$

La solution aqueuse de caséine est donc lévogyre comme la solution ammoniacale.

La même caséine, délayée dans l'eau de manière à former une bouillie épaisse, chauffée dans un tube au bain-marie, se ramollit vers 70 à 80° ; elle est tout à fait molle, comme fondue, vers 90°, et le devient de plus en plus à l'ébullition. Et l'eau séparée de cette caséine fondue contenait $2^{gr},37$ de caséine pour 1,000 centimètres cubes. La solubilité de la caséine augmente donc par l'élévation de la température.

La caséine quasi-fondue, qui a subi l'opération d'une température de 100°, durcit en se refroidissant et peut être pulvérisée en la broyant sous l'eau. La matière pulvérisée se dissout rapidement et intégralement dans une solution étendue de sesquicarbonate d'ammoniaque, et, de cette solution, elle peut être reprécipitée par l'acide acétique avec toutes ses propriétés.

La caséine se comporte donc comme un acide faible que l'acide acétique précipite de ses dissolutions, comme du lait, en vertu de son insolubilité relative. Elle n'est pas plus coagulée par l'acide que par la chaleur. Les solutions de caséine rougissent le papier de tournesol à la façon de l'acide carbonique; mais la caséine peut former, avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux, des caséinates acides solubles qui rougissent le tournesol et que l'acide carbonique ne précipite point. Les caséinates de ces bases forment des solutions qui ne sont point précipitées par l'alcool et qui sont incoagulables par la chaleur; mais il y a ici une cause d'illusion : une solution de caséinate de chaux se trouble et semble se coaguler à l'ébullition; mais, par le refroidissement, le prétendu coagulum se redissout : le phénomène rappelle celui du sucrate de chaux. Tout sépare donc la caséine de l'albumine.

---

(1) Dans mon mémoire sur les matières albuminoïdes j'ai souvent trouvé un pouvoir rotatoire moindre : c'est que, partageant l'erreur commune, je croyais devoir chauffer le lait avant *de le coaguler* par l'acide acétique, et je l'altérais, comme je le dirai plus loin, obtenant alors la caséine souillée par la lactalbumine, dont le pouvoir rotatoire est très inférieur au sien.

La caséine n'est point la seule matière albuminoïde du lait de vache; le petit-lait séparé par précipitation de la caséine les contient. Ce petit-lait est coagulable par la chaleur, et le coagulum est à la fois insoluble dans l'eau et dans le sesquicarbonate d'ammoniaque. On a pourtant admis que c'était là aussi de la caséine. Quoi qu'il en soit, on voit par là comment, pour avoir la caséine pure, il ne faut pas chauffer le lait pour le précipiter par l'acide, et pourquoi, pour étudier les matières albuminoïdes du petit-lait, il ne faut pas le faire bouillir.

J'ajoute au petit-lait limpide de l'alcool à 95° C. aussi longtemps qu'il y produit un précipité : il en faut au moins deux volumes. Le précipité est volumineux : il se réunit autrement que le ferait une solution de blanc d'œuf coagulé par l'alcool. Il est recueilli sur un filtre et lavé à l'alcool à 80° C. aussi longtemps qu'il est nécessaire pour enlever le sucre de lait; alors, bien essoré et avant dessiccation, il est délayé dans l'eau pure et, après quelque temps, jeté sur filtre; quelque chose se dissout que l'alcool précipite : on lave aussi longtemps que l'eau de lavage précipite par l'alcool.

La partie non dissoute est reprise par une dissolution étendue de sesquicarbonate d'ammoniaque. On obtient ainsi une dissolution et un résidu insoluble formé de matières minérales. La solution ammoniacale, traitée par l'acide acétique, fournit un précipité qui, recueilli et lavé à l'eau, représente la *lactalbumine*.

La partie soluble dans l'eau que l'alcool précipite est la *galactozymase*. Quand elle a été bien débarrassée de lactalbumine par plusieurs redissolutions et reprécipitations, elle est intégralement soluble dans l'eau, et il peut arriver que l'alcool ne la sépare de sa solution que grâce à un artifice, qui est d'ajouter une trace d'acétate de soude ou d'ammoniaque qui change la nature du milieu. La galactozymase de vache fluidifie l'empois de fécule sans saccharifier la matière amylacée.

Revenons à la lactalbumine. Il est évident qu'elle existe à l'état soluble dans le petit-lait. L'alcool, en la précipitant, lui a donc fait perdre sa solubilité dans l'eau ; il lui a fait subir la coagulation à l'égard de cette solubilité, mais elle est restée soluble dans le sesquicarbonate d'ammonniaque : elle est comme cet état de la silice dont je parlais : elle n'est point absolument coagulée. Mais si on la délaye en bouillie dans l'eau, où elle se trouve en quelque sorte pulvérisée, et qu'on la chauffe à 100°, elle se contracte sans se ramollir et devient insoluble non seulement dans le sesquicarbonate d'ammoniaque, mais dans l'ammoniaque étendue.

La galactozymase, qui n'est coagulable d'aucune façon par l'alcool, fournit des solutions que la chaleur coagule en lui faisant perdre son énergie et sa fonction zymasique.

Il y a donc dans le lait de vache, à côté de la caséine, une matière que l'alcool coagule et une autre qu'il ne coagule point ; toutes les deux coagulables par la chaleur, et par là devenues insolubles dans leurs dissolvants naturels.

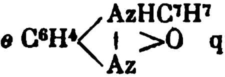
L'étude attentive du phénomène de coagulation m'a permis de les distinguer, et on voit par là l'erreur que l'on commettait en considérant comme caséine tout ce que l'acide acétique précipitait dans le lait bouillant.

L'étude des pouvoirs rotatoires et des autres propriétés parfaitement définies de la lactalbumine et de la galactozymaze, les distinguent absolument de la caséine comme de l'albumine, et démontrent bien que ce sont là des espèces chimiques bien distinctes.

Dans une prochaine communication, j'étudierai d'autres particularités du phénomène de la coagulation.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur la nitrosophényle-p.-crésylamine ; Alb. REICHOLD** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **255**, p. 162-168). — La phénylcrésylnitrosamine, produite par l'action de $AzO^2Na$ et HCl sur la phénylcrésylamine en solution alcoolique, se sépare, par l'addition d'eau, en aiguilles jaunes qui cristallisent dans l'alcool en belles tables fondant à 45°. Délayée dans son poids d'alcool et d'éther et additionnée de HCl alcoolique, elle se transforme en *nitrosophényle-p.-crésylamine*  $C^6H^4{<}\begin{array}{c}AzHC^7H^7\\ |\\ Az\end{array}{>}O$ qui, mise en liberté par $AzH^3$, cristallise en prismes bleus ou en tables, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu solubles dans la benzine, solubles dans $SO^4H^2$ avec une couleur rouge passant au violet à chaud. C'est une base faible, dont les sels sont décomposés par l'eau ; elle se dissout dans les alcalis, mais en est précipitée par $CO^2$. Les alcalis la dédoublent à chaud en p.-toluidine et nitrosophénol. Traitée par l'acide azoteux, elle donne une nitrosamine $C^{13}H^{11}Az^3O^2$, qui cristallise dans l'éther en lamelles vertes fusibles à 110°. L'*acétyle-p.-nitrosophénylcrésylamine* est en cristaux rouges, fusibles à 103°.

La phénylhydrazine agit sur la base nitrosée en solution alcoolique légèrement acide, d'après l'équation

$$3C^{13}H^{12}Az^2O + 2C^6H^5Az^2H^3 = \underbrace{2C^{19}H^{18}Az^4O}_{\text{Dérivé diazoïque.}} + \underbrace{C^{13}H^{14}Az^2}_{\text{Amido-phénylcrésylamine.}} + H^2O.$$

Le dérivé diazoïque $C^{19}H^{18}Az^4O$ cristallise dans l'alcool aqueux en lamelles jaunes, fusibles à 125°, et détonant lorsqu'on les chauffe brusquement.

*Méthylazophénine* $C^{31}H^{26}Az^4$. — Lamelles rouges fusibles à 236°, résultant de l'action de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline sur la base nitrosée.

*p.-Amidophénylcrésylamine* $C^{13}H^{14}Az^2$. — Elle résulte de la réduction de la base nitrosée, par exemple par la phénylhydrazine ou par le sulfure ammonique. Elle cristallise dans l'éther en lamelles incolores, fusibles à 118°.

*Benzylidènamidophénylcrésylamine* $C^6H^5CH{=}AzC^6H^4.AzHC^7H^7$. — Action de l'aldéhyde benzylique sur la base amidée ci-dessus. Cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes, verdissant à la lumière, fusibles à 139°. L'*aldéhyde salicylique* donne un dérivé analogue, fusible à 142°. L'action de l'aldéhyde nitrobenzylique fournit des aiguilles rouges fusibles à 130°. ED. W.

**Dérivés de la p.-xylidine ; L. PFLUG** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 255, p. 168 à 176). — La *formoxylidine* $C^8H^9.AzHCOH$ cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 111-112°. La *benzoyl-xylidine* $C^8H^9.AzHC^7H^5O$ fond à 140° et cristallise en aiguilles dans l'alcool.

*Benzylidènexylidine* $C^8H^9Az{=}CHC^6H^5$. — Obtenue par l'action de l'aldéhyde benzylique sur la xylidine, elle cristallise dans l'alcool en lamelles jaunâtres fusibles à 101-102°. Traitée par l'amalgame de sodium, elle donne la *benzyl-xylidine* $C^8H^9AzHCH^2C^6H^5$, base liquide distillant à 320-325°, et dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles. La *m.-nitrobenzylidène-p.-xylidine* cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes et fond à 126°.

La p.-xyloquinone donne un dérivé dianilidé dans lequel les deux groupes $AzHC^6H^5$ occupent évidemment la position para l'un à l'égard de l'autre. Cette dianilide cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles brunes, fusibles à 264°.

*Méthyl-p.-xylidine.* — Huile jaunâtre distillant à 225-227°, de 0,962 de densité, volatile avec la vapeur d'eau. Elle a été préparée par l'action de $CH^3I$ sur la formoxylidine en présence de potasse et d'alcool. Elle donne, par l'action de l'acide azoteux, une nitrosamine liquide, que l'acide chlorhydrique alcoolique convertit en *p.-nitroso-p.-méthylxylidine* $C^9H^{12}Az^2O$, dont le chlorhydrate cristallise en longues aiguilles jaunes ; la base nitrosée libre cristallise dans la benzine ou l'alcool en aiguilles vertes qui fondent à 164°. Elle donne par réduction la *méthylxylidènediamine* $C^6H^2(CH^3)^2_{2.5}(AzHCH^3)_1(AzH^2)_4$, qui cristallise en aiguilles fusibles à 83°. Ses sels sont cristallisables et se colorent à l'air.

*P.-nitrosoxylénol* $C^8H^9AzO^2$. — Il a été préparé par l'action de la soude sur la base nitrosée ; il cristallise en prismes aplatis fusibles à 165°. La *nitrosoxylidine* $C^8H^{10}Az^2O$ qui en dérive cristallise dans l'éther ou la benzine en belles aiguilles vertes, qui fondent à 169° ; les alcalis la dissolvent et la transforment de nouveau à chaud en nitrosoxylénol.

*P.-xyloquinonedioxime* $C^6H^2(CH^3)^2(AzOH)^2$. — Elle résulte de l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la nitrosoxylidine en solution alcoolique, et se sépare après quelques jours par l'addition d'eau. Elle est presque insoluble dans tous les dissolvants neutres ; l'alcool bouillant l'abandonne en fines aiguilles jaunes, fusibles à 254°. Oxydée par le cyanure rouge, cette dioxime fournit le *dinitrosoxylène* $C^8H^8(AzO)^2$, précipité peu soluble, fusible à 176°.

ED. W.

**Sur la monométhyl-o.-anisidine; Th.-T. BEST** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **255**, p. 176-188). — L'auteur l'a préparée par méthylation de l'acéto-o.-anisidine et saponification ultérieure du produit par HCl. C'est une huile distillant avec la vapeur d'eau et bouillant à 220°. La *nitrosamine* $C^6H^4OCH^3.Az(CH^3)AzO$, qu'elle donne par l'action de $AzO^2Na$ sur sa solution sulfurique étendue, est une huile que l'acide chlorhydrique transforme à froid en *nitrosométhyl-o.-anisidine* $C^6H^3(OCH^3)(AzHCH^3)AzO$, dont le chlorhydrate cristallise dans l'alcool ou dans l'eau en longues aiguilles d'un vert brun, insolubles dans l'éther. Le *sulfate* cristallise en lamelles très solubles. La base nitrosée libre est soluble dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, l'éther, avec une couleur verte, très peu dans l'eau; elle cristallise en lames fusibles à 110°. Traitée par l'aniline, elle est transformée en *azophénine*, décrite par MM. O. Fischer et Hepp (*Bull.*, t. 49, p. 308), d'après l'équation :

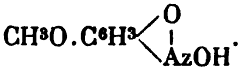
$$C^6H^3(OCH^3)AzO.AzHCH^3 + 4C^6H^5AzH^2 = C^{30}H^{24}Az^4 + CH^3OH + CH^3AzH^2 + AzH^3 + H^2O.$$

L'action d'un excès d'azotite de sodium sur la méthylanisidine donne, outre la nitrosamine, une *p.-nitronitrosamine*

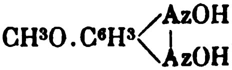
$$C^6H^3OCH^3.Az(AzO)CH^3.AzO^2,$$

qui cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles déliées, jaunâtres, insolubles dans l'eau et dans l'éther, fusibles à 138°.

*Méthoxyméthyl-p.-phénylènediamine* $C^6H^3(AzH^2)AzHCH^3.OCH^3$. — Obtenue en réduisant la base nitrosée par l'étain et HCl, et décomposant le chlorostannite produit (longues aiguilles blanches) par la soude et épuisant par l'éther. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, un peu moins dans la ligroïne, d'où elle cristallise en longues aiguilles, se colorant à l'air et fondant à 68°. Ses sels sont peu stables en présence de l'eau; le chlorhydrate cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores.

*P.-nitrosogaïacol*  $CH^3O.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ AzOH\end{matrix}\right.$. — On ajoute peu à peu 5 grammes de chlorhydrate de nitrosométhylanisidine en solution aqueuse à 25 grammes de soude, de 1,25 de densité, étendue de 225 grammes d'eau et bouillante après quinze minutes d'ébullition; après refroidissement, on sursature par $SO^4H^2$ étendu, on épuise la solution par l'éther, et l'on agite la solution éthérée avec de l'ammoniaque aqueuse ; celle-ci dissout le nitrosogaïacol, qui précipite alors par l'acide sulfurique. C'est un corps peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther et cristallisable en aiguilles ou en prismes jaunâtres. Il détone à 140-150° et se décompose à la longue sous l'eau. Il forme avec les alcalis des sels solubles, cristallisables.

Chauffé avec du chlorure et de l'acétate d'ammonium, le nitrosogaïacol est transformé en *p.-nitroso-anisidine* $CH^3O.C^6H^3{<}\begin{smallmatrix}AzH^2\\AzO\end{smallmatrix}$, dont les cristaux, fusibles à 107°, sont solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et les acides, peu solubles dans l'eau.

*Méthoxyquinonedioxime*  $CH^3O.C^6H^3{<}\begin{smallmatrix}AzOH\\|\\AzOH\end{smallmatrix}$. — On chauffe 2 parties de nitrosométhylaniline en solution alcoolique avec 1 partie de chlorhydrate d'hydroxylamine, puis l'on précipite par l'eau. La dioxime cristallise dans l'alcool en aiguilles grisâtres, insolubles dans l'eau, l'éther et les alcalis; elle fond à 250° en se décomposant. Elle est transformée par le ferricyanure de potassium alcalin en *p.-dinitrosanisol* $CH^3OC^6H^3(AzO)^2$, précipité jaune fusible à 94-96°, soluble en petite quantité seulement dans le xylène et l'acide acétique. ED. W.

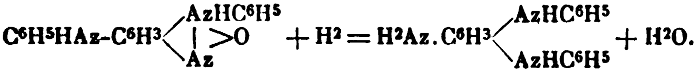
**Sur l'amidodiphénylamine; C. HEUCKE** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **255**, p. 188-195). — Cette base, préparée d'après le procédé de MM. Nietzki et Witt (*Bull.*, t. **24**, p. 273), s'unit aux aldéhydes avec élimination d'eau. Traitée par l'aldéhyde benzylique, elle donne la *benzylidène-p.-amidodiphénylamine* $C^{19}H^{16}Az^2$, cristallisable dans l'alcool ou la benzine en lamelles verdâtres qui fondent à 107-109°. La *benzylamidodiphénylamine* $C^{19}H^{18}Az^2$, qui en dérive par hydrogénation, cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 124°. Avec les aldéhydes nitrobenzyliques, on obtient la *p.-* et la *m.-nitrobenzylidène-p.-amidodiphénylamine*. La première cristallise dans la benzine bouillante en petites aiguilles rouges, fusibles à 172°; la deuxième, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther, est en lamelles jaunes, fusibles à 123°. L'*o.-oxybenzylidène-amidodiphénylamine*, obtenue par l'action de l'aldéhyde salicylique, fond à 120° et cristallise dans la benzine chaude en prismes bruns. Le *dérivé cuminique* $C^{22}H^{22}Az^2$ cristallise dans l'alcool en prismes bruns, fusibles à 132°. Le *dérivé furfurolique* $C^{17}H^{14}Az^2O$ est une masse cristalline, qui fond à 129°. L'acide phtalique et la base amidée fournissent à 180° la *phtalamidodiphénylamine* $C^6H^4(CO)^2AzC^6H^4.AzHC^6H^5$, qui ne se dissout guère que dans l'acide acétique bouillant, qui l'abandonne en aiguilles vertes, fusibles à 270°.

*Action de* $CS^2$. — Elle donne un produit ressemblant à la sulfocarbanilide, fusible à 180°; c'est la sulfo-urée $CS(AzHC^6H^4.AzHC^6H^5)^2$. L'action de HgO lui enlève $H^4$; le produit formé $C^{25}H^{18}Az^4S$ cristallise dans l'alcool en petites tables verdâtres, fusibles à 117°.

*Action de la quinone.* — Le produit $C^6H^2(O^2)AzHC^6H^4AzHC^6H^5)^2$ est un précipité rouge noir, fusible au delà de 360°.

Lorsqu'on agite une solution éthérée d'amidodiphénylamine avec du bioxyde de plomb, elle brunit et laisse par évaporation une huile se concrétant en cristaux bruns au contact de l'alcool méthylique. Ces cristaux contiennent $C^{12}H^{10}Az^2 + 3CH^4O$, mais perdent cet alcool à 70°. C'est la *phénylquinonediimide ;* elle fond à 208° ; elle se comporte comme une indamine. Sa solution acétique, d'un bleu vert, devient jaune par l'action de la poudre de zinc, mais bleuit de nouveau à l'air. ED. W.

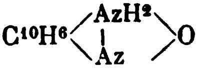
**Recherches sur les bases nitrosées. β-nitrosodiphényle-m.-phénylène-diamine ; O. FISCHER et Ed. HEPP** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **255**, p. 144). — Le chlorhydrate de cette base se sépare en petites aiguilles rouges, lorsqu'on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique alcoolique à une solution de diphényl-m.-phénylènediamine dans l'alcool éthéré, additionnée de son poids de nitrite d'amyle. Ce sel, presque insoluble dans l'eau, est soluble dans l'alcool bouillant. La base libre $C^{18}H^{15}Az^3O$ se sépare en aiguilles feutrées brunes, lorsqu'on traite cette solution par l'ammoniaque et la moitié de son volume d'eau. Réduite en solution alcoolique par l'étain et HCl, elle fournit l'*amidodiphényle-m.-phénylènediamine*



$$C^6H^5HAz\text{-}C^6H^3\left\langle\begin{matrix}AzHC^6H^5\\ |\ \ >O\\ Az\end{matrix}\right. + H^2 = H^2Az.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}AzHC^6H^5\\ \\ AzHC^6H^5\end{matrix}\right. + H^2O.$$

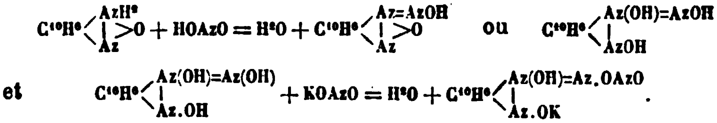
La base amidée cristallise dans un mélange de benzine et de ligroïne en aiguilles cotonneuses incolores, fusibles à 107°. Lorsqu'on chauffe à 110° la base nitrosée avec son poids de chlorhydrate d'aniline et 2 à 3 parties d'aniline, on obtient l'*azophénine* $C^{30}H^{24}Az^4$, soit $C^6H^2(AzC^6H^5)^2(AzHC^6H^5)^2$. ED. W.

**Sur la β-nitroso-α-naphtylamine ; Arth. HARDEN** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **255**, p. 148 à 162). — On chauffe au bain-marie 10 grammes de β-nitroso-α-naphtol avec 20 grammes de sel ammoniac et 50 grammes d'acétate d'ammoniaque, en remuant et en ajoutant peu à peu 20 grammes de carbonate ammonique ; après refroidissement, on épuise la masse, qui a pris un éclat de cantharides, par l'eau froide.



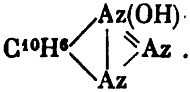
La base nitrosée produite $C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\ |\\ Az\end{matrix}\right\rangle O$ est soluble dans la benzine chaude et dans l'alcool avec une couleur brune, moins dans l'éther et le chloroforme avec une couleur jaune, très peu dans la ligroïne et dans l'eau bouillante. Elle cristallise dans la benzine en prismes ou en masses hémisphériques d'un éclat mordoré. Elle est soluble dans les alcalis, mais en régénérant rapidement le nitrosonaphtol ; le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles feutrées rouges, solubles dans l'eau et dans l'alcool, le *chloroplatinate* est un précipité amorphe. Le *sulfate acide* $C^{10}H^{6}AzH^{2}(AzO).SO^{4}H^{2}+H^{2}O$ se précipite par l'addition d'éther à sa solution alcoolique en longues aiguilles feutrées. Le *sel de sodium* $C^{10}H^{6}AzH^{2}(AzO).NaOH$ s'obtient de même en petits mamelons bruns hygroscopiques. L'hydroxylamine transforme la base nitrosée en *o.-naphtylènedioxime* $C^{10}H^{6}(AzOH)^{2}$ (*Bull.*, t. **44**, p. 379). La réduction par le sulfure ammonique fournit la *naphtylènediamine* $\alpha\beta$. Oxydée en solution alcaline par le ferricyanure de potassium, elle est convertie en *anhydride de l'o.-naphtylènedioxime* $C^{10}H^{6}Az^{2}O$, fusible à 78°.

L'addition de nitrite de potassium (2 mol.) à la solution alcoolique du chlorhydrate de nitrosonaphtylamine détermine la précipitation de lamelles argentées, solubles dans l'eau, du sel de potassium $C^{10}H^{6}Az^{4}O^{4}KH$ ($+H^{2}O$ qui se dégage à 115°). L'auteur représente la formation de ce sel par les équations successives :



$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{array}{l}AzH^{2}\\ |\ \ >O\\ Az\end{array}\right. + HOAzO = H^{2}O + C^{10}H^{6}\left\langle\begin{array}{l}Az=AzOH\\ |\ \ >O\\ Az\end{array}\right. \quad \text{ou} \quad C^{10}H^{6}\left\langle\begin{array}{l}Az(OH)=AzOH\\ |\\ AzOH\end{array}\right.$$

$$\text{et} \quad C^{10}H^{6}\left\langle\begin{array}{l}Az(OH)=Az(OH)\\ |\\ Az.OH\end{array}\right. + KOAzO = H^{2}O + C^{10}H^{6}\left\langle\begin{array}{l}Az(OH)=Az.OAzO\\ |\\ Az.OK\end{array}\right. .$$

Ce sel de potassium est décomposé à chaud par les acides concentrés avec dégagement d'acide azoteux, d'azote et formation de nitrosonaphtol. Les acides étendus (acide sulfurique) le décomposent, au contraire, en acide azotique et un composé peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'eau, avec une couleur rouge, insoluble dans la benzine et le chloroforme, assez soluble dans l'éther. Ce corps est amorphe et détone violemment à 111°. Si le précipité produit par l'acide sulfurique étendu est maintenu au bain-marie, il se dissout dans son eau-mère avec une couleur rouge et dépose par le refroidissement des lamelles blanches, cristallisables dans l'alcool aqueux en longues aiguilles fusibles à 212-215° et se décomposant ensuite brusquement. Ces cristaux renferment  . Ils sont solubles sans décomposition dans HCl bouillant et dans $SO^{4}H^{2}$ concentré, solubles dans les alcalis en donnant des sels par addition. Le *sel d'argent*

$C^{10}H^6Az^3OH.AzO^3Ag$ est un précipité amorphe explosible à 233°.

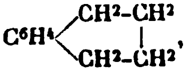
La phénylhydrazine agit sur la solution alcoolique, neutre ou ou acide, de nitrosonaphtylamine comme un réducteur faible, en donnant une *azoxynaphtylamine* $(C^{10}H^6)^2(AzH^2)^2Az^2O$, composé qui cristallise, après addition d'eau, en petites aiguilles feutrées fusibles à 121-122°, solubles dans HCl, mais précipitables par l'eau. Si l'action de la phénylhydrazine a lieu à chaud, c'est d'après l'équation

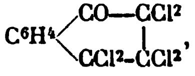
$$C^{10}H^6Az^2H^2O + C^6H^5Az^2H^3 = C^{10}H^6(AzH^2)AzHC^6H^5 + Az^2 + H^2O.$$

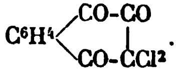
*L'α-phényle-o.-naphtylènediamine* ainsi produite est purifiée par cristallisation dans la benzine, qui l'abandonne en petites aiguilles incolores, solubles dans l'eau, fusibles à 161°.

L'éthylamine agit comme l'ammoniaque sur le β-nitroso-α-naphtol pour donner la *β-nitroso-α-éthylnaphtylamine* $C^{10}H^6(AzHC^2H^5)AzO$, qui cristallise dans l'alcool en lamelles vertes, devenant brunes par efflorescence et fondant à 95°. L'aniline convertit le nitrosonaphtol en *β-naphtoquinonedianilide*, fusible à 181°, décrite par M. Zincke. ED. W.

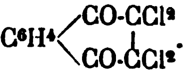
**Sur la tétrachloro-α-dicétohydronaphtaline et ses produits de décomposition : l'acide o.-trichloracrylebenzoïque et l'acide phtalylchloracétique; Th. ZINCKE et Th. COOKSEY** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **255**, p. 356 à 392). — La dichloronaphtoquinone-α $C^{10}H^4Cl^2O^2$ fixe $Cl^2$ comme l'a montré M. Claus (*Bull.*, t. **46**, p. 412) pour donner la *dichloro-α-naphtochloroquinone*, qu'il envisage comme le dérivé d'addition correspondant à l'hydroquinone [avec 2 groupes (COCl)]. M. Zincke, au contraire, le regarde comme un dérivé diacétonique dérivant de l'hydronaphtaline et faisant partie de la série des composés qu'il a décrits lui et ses élèves :


$$C^6H^4{<}\begin{array}{l}CH^2\text{-}CH^2\\ \quad|\\ CH^2\text{-}CH^2\end{array},$$

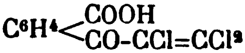

$$C^6H^4{<}\begin{array}{l}CO\text{—}CCl^2\\ \quad\quad|\\ CCl^2\text{-}CCl^2\end{array},$$


$$C^6H^4{<}\begin{array}{l}CO\text{-}CO\\ \quad\quad|\\ CO\text{-}CCl^2\end{array}.$$

C'est donc la *tétrachloro-α-dicétohydronaphtaline*

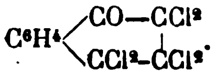

$$C^6H^4{<}\begin{array}{l}CO\text{-}CCl^2\\ \quad\quad|\\ CO\text{-}CCl^2\end{array}.$$

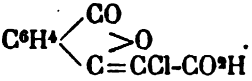
— Après une introduction assez étendue pour justifier cette manière de voir et pour indiquer les dérivés successifs de ce composé, les auteurs abordent la partie expérimentale. Le dérivé tétrachloré a été préparé d'après la méthode de Claus (action de 5gr $MnO^2$ et 25gr HCl fumant sur 5gr de dichloronaphtoquinone), mais en chauffant les tubes seulement vers 150-160°; une partie de la dichloroquinone échappe alors à l'action du chlore, mais est facile à isoler par sa faible solubilité dans l'éther (M. Claus chauffe à 230°). Cristallisé dans l'éther, le composé tétrachloré est en grands prismes limpides fusibles à 117° (l'isomère α-β décrit par Zincke et Frœlich fond à 107-108° (*Bull.*, t. **48**, p. 753)]. Sa solution acétique décompose l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode et perte de $Cl^2$. Le chlorure stanneux le transforme en dichlorohydroquinone.

ACIDE O.-TRICHLORACRYLEBENZOÏQUE  $C^6H^4{<}\begin{smallmatrix}COOH\\ CO\text{-}CCl{=}CCl^2\end{smallmatrix}$. — Il se forme, comme l'ont déjà montré MM. Zincke et Kegel, par l'action de la potasse alcoolique sur la tétrachlorodicétone; il y a fixation de $H^2O$ et élimination de HCl. On dissout le dérivé tétrachloré dans l'alcool et on y ajoute par petites portions de la potasse jusqu'à ce qu'un essai de la solution ne se trouble plus par l'eau. On ajoute alors de l'eau, puis HCl et on fait cristalliser dans l'acide acétique le produit qui se précipite d'abord à l'état huileux. L'acide o.-trichloracrylebenzoïque cristallise en prismes incolores, assez solubles dans l'alcool chaud et dans l'éther. Il fond à 126-127°. Ses sels sont très instables. L'*éther méthylique* cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles fusibles à 47-48°. L'acide libre est décomposé à 150° par l'eau qui donne un produit *non chloré*, cristallisable en aiguilles brunes ne fondant pas encore à 270°, mais volatil à une température plus élevée et répondant à la formule $C^9H^5O^2$. Un excès d'alcali le décompose déjà à froid en *acide phtalique* et *trichloréthylène*. Traité par l'aniline, il donne après quelques heures à froid de la *phtalanile* $C^6H^4(CO)^2AzC^6H^5$, fusible à 203°, que la potasse acoolique convertit en *acide phtalanilique*. Lamelles fusibles à 158° (Laurent et Gerhardt ont indiqué 192°).

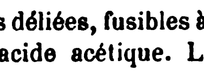
*Acide pentachloropropionylbenzoïque* $CO^2H.C^6H^4.CO.CCl^2\text{-}CCl^3$. — Il se forme par fixation de $Cl^2$ sur l'acide précédent (action de $MnO^2$ et HCl à 150°). Il cristallise dans l'acide acétique en prismes étoilés, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau, fusibles à 185-186°. La distillation le dédouble en *anhydride phtalique* et *pentachloréthane*. Dédoublement analogue par l'action de la potasse. L'*éther méthylique* fond à 78-79° et cristallise dans l'alcool aqueux en cristaux aciculaires.

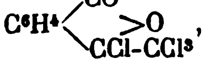
L'acide trichloracrylebenzoïque a aussi été préparé par le procédé ci-dessus, en partant de l'hexachlorocétohydronaphtaline



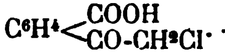
**Acide phtalylchloracétique**  $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \quad >O\\ C{=}CCl\text{-}CO^2H\end{array}\right.$. — Il se forme par fixation de $2H^2O$ sur la tétrachlorodicétonaphtaline, avec élimination de 3HCl. On l'obtient (avec un peu d'autres produits) en dissolvant le dérivé tétrachloré dans l'acide sulfurique concentré; la solution abandonne bientôt de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide carbonique. Après douze heures, on verse la solution dans l'eau; on dissout le précipité dans une solution bouillante d'acétate de sodium et on reprécipite par HCl. Le précipité cristallin ainsi obtenu renferme, outre un peu d'*acide chloracétophénonecarbonique* (voir plus loin), l'*acide phtalylchloracétique*, accompagné d'un *isomère*. Pour séparer ceux-ci, on dissout le précipité sec dans l'acide acétique chaud, on ajoute de la benzine et on laisse refroidir: l'acide phtalylchloracétique cristallise alors en aiguilles soyeuses, tandis que l'isomère ne se sépare que par évaporation du dissolvant.

L'acide phtalylchloracétique se ramollit à 218° et fond à 233-234°; il est soluble dans l'alcool et l'acide acétique, peu dans l'acétone, presque insoluble dans la benzine. Les alcalis et même leurs carbonates décomposent cet acide qui, au contraire, se dissout sans altération dans leurs acétates. L'oxydation le transforme en acide phtalique. L'action de l'*aniline* fournit la *chloracétophénonecarbanilide* $CO(AzHC^6H^5).C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^2Cl$; il y a en même temps dégagement de $CO^2$. Cette anilide fond à 175-176° et cristallise dans l'alcool chaud en croûtes cristallines [l'acide phtalylacétique se comporte d'une manière analogue (*Bull.*, t. 46, p. 136)].

Lorsqu'on fait agir le chlore sur l'acide chlorophtalylacétique, dissous dans l'acide acétique, il se dissout peu à peu à froid. La solution donne alors avec l'eau un précipité qui constitue la *dichlorométhylènephtalide*  $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \quad >O\\ C{=}CCl^2\end{array}\right.$; celle-ci cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles déliées, fusibles à 128-129°, solubles à chaud dans la benzine et l'acide acétique. Les alcalis transforment ce composé en *acide dichloracétophénonecarbonique* identique avec celui que MM. Zincke et Gerland ont obtenu en partant du dichlorodicétohydrindène $C^6H^4(CO)^2CCl^2$, isomérique avec la dichlorométhylènephtalide. Cette dernière est régénérée par l'action de $SO^4H^2$ sur l'acide dichloracétophénonecarbonique.

La dichlorométhylènephtalide est accompagnée de *tétrachlorométhylphtalide*  $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \quad >O\\ CCl\text{-}CCl^3\end{array}\right.$, qui se forme plus abondamment lorsqu'on prolonge l'action du chlore. Elle cristallise dans l'alcool faible en beaux prismes incolores, fusibles à 93-94°. La potasse alcoolique la dédouble en chloroforme et acide phtalique, qui ne sont sans doute que les produits de dédoublement du composé.

*Acide isomérique* $C^{10}H^5ClO^4$. — On a vu plus haut comment on le sépare de l'acide chlorophtalylacétique, dont il diffère peu du reste. Il est un peu plus soluble dans l'alcool et cristallise en fines aiguilles fusibles à 215-216°. Ses produits de transformations sont les mêmes.

*Acide monochloracétophénonecarbonique*  $C^6H^4<\begin{smallmatrix}COOH\\CO\text{-}CH^2Cl\end{smallmatrix}$ — Cet acide, dont la formation a été signalée plus haut, cristallise dans un mélange de benzine et d'éther en fortes aiguilles incolores, fusibles à 118-119°, presque insolubles dans la benzine. Son *éther méthylique* cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches qui fondent à 78-79°. Le chlore, en présence de la soude, le transforme en acide trichloré fusible à 142°. ED. W.

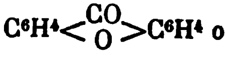
**Sur quelques dérivés de la nitro-β-naphtoquinone ; R. ZAERTLING** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 175). — La nitro-β-naphtoquinone se combine aux orthodiamines en donnant des nitroazines.

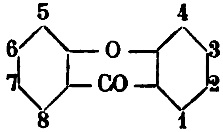
Le *nitronaphtophénazine* s'obtient avec la nitronaphtoquinone et l'orthophénylènediamine. Elle fond à 221-222°. Elle est très peu soluble dans les dissolvants neutres. Son meilleur dissolvant est l'acide acétique cristallisable.

La réduction, au moyen du sulfhydrate d'ammonium, le transforme en *amidonaphtophénazine* $(AzH^2)C^{10}H^5<\begin{smallmatrix}Az\\ \vdots\\ Az\end{smallmatrix}>C^6H^4$. Cette dernière substance, qui appartient à la classe des *eurthodines*, fond à 191°. Elle se dissout assez bien dans l'aniline et le phénol.

La réduction, au moyen du chlorure stanneux, transforme la nitronaphtoquinone en *nitronaphtohydroquinone* qui fond à 159°,5.

La *nitro-β-naphtoquinone* ne peut pas être transformée en oxime, mais elle donne avec l'hydroxylamine un produit d'addition instable fondant à 140-141°. L. BV.

**Sur le groupe de l'euxanthone : C. GRAEBE** (*Lieb. Ann. Chem*, t. **254**, p. 265 à 303). — Le pivot de ce groupe est la *xanthone* ou l'*oxyde de diphénylénecétone*  $C^6H^4<\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}>C^6H^4$ ou, pour servir à la nomenclature de ses dérivés de substitution (1) :



D'après la synthèse de l'euxanthone, réalisée récemment par l'auteur [*Bull.* (3), t. 2, p. 562], ce corps constitue la *dioxyxanthone* 2.6. Le mémoire de l'auteur est partagé en neuf chapitres.

1. Jaune indien (*purrhée* ou *pioury*). — Cette matière colorante jaune est retirée de l'urine des bestiaux nourris avec les feuilles de manglier. Elle se présente en agrégations sphéroïdales d'un beau jaune à l'intérieur et brunes ou d'un vert foncé dans les couches extérieures. Les portions non altérées ne renferment pas d'euxanthone, mais les sels de magnésie ou de calcium de l'acide euxanthique. L'analyse d'un échantillon de belle qualité a donné 14 0/0 de cendres renfermant 7 parties de magnésie et 4 parties, 7 environ de chaux. Les plus belles marques sont les plus riches en magnésie et en acide euxanthique et les plus pauvres en euxanthone (*Bull.*, t. 40, p. 496, où, par suite d'une erreur, la marque A est indiquée comme contenant 11,5 0/0 d'euxanthone libre; il faut lire 0,5). De nouvelles analyses ont donné les résultats suivants :

| | A. | B. | C. | D. | G. |
|---|---|---|---|---|---|
| Prix du kilogramme..... | 300 fr. | — | 200 fr. | 160 fr. | 50 à 60 fr. |
| Acide euxanthique. | 72,3 0/0 | 70,9 | 64,3 | 59,3 | 33 à 34 |
| Euxanthone....... | • | 1,12 | 2,8 | 7,4 | 34,00 |
| Magnésium....... | 5,35 | 4,80 | 4,85 | 4,60 | 3,70 |
| Calcium.......... | 1,75 | 2,43 | 2,61 | 3,33 | 3,70 |

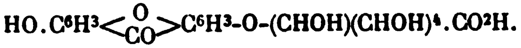
2. Acide euxanthique $C^{19}H^{18}O^{11}$. — Pour le retirer du jaune indien, on épuise celui-ci par l'acide chlorhydrique, on traite le résidu par le carbonate ammonique et on précipite la solution par HCl. Les bonnes qualités fournissent ainsi immédiatement de l'acide euxanthique pur. Cet acide fond à 156-158°, mais commence déjà à se décomposer à cette température. Une revision des euxanthates, étudiés autrefois par Erdmann, a montré que ces sels renferment $C^{19}H^{17}O^{11}M'$ ou $C^{19}H^{16}O^{11}M'^{2}$. Le *sel de magnésium* qui est contenu dans le jaune indien, a pour composition $C^{19}H^{16}O^{11}Mg + 5H^{2}O$.

Avec la formule $C^{19}H^{18}O^{11}$, le dédoublement de l'acide euxanthique en acide glycuronique $C^{6}H^{10}O^{7}$ et euxanthone $C^{13}H^{8}O^{4}$

---

(1) Aux positions 1.2.3.4 correspondent les préfixes *ortho, méta, para et ana*.

s'effectue sans fixation d'eau (voir Spiegel, *Bull.*, t. **39**, p. 296). D'après la structure assignée par MM. Schmiedeberg et Meyer (*Bull.*, t. **35**, p. 86) à l'acide glycuronique, on a pour celle de l'acide euxanthique :



$$HO.C^6H^3<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CO}>C^6H^3\text{-}O\text{-}(CHOH)(CHOH)^4.CO^2H.$$

Dans la mise en liberté de l'acide glycuronique, le terme O.CHOH se dédouble en OH et COH; et on s'explique ainsi pourquoi l'acide euxanthique, qui ne renferme pas de groupe aldéhydique ne réduit pas la liqueur de Fehling comme le fait l'acide glycuronique.

3. Xanthone (*oxyde de diphénylènecétone*) $C^{13}H^8O^2$. — Ce composé a été observé en premier lieu par Kolbe et Lautemann et décrit sous le nom de lasylate de phényle (*Rép. Ch. pure*, t. **2**, p. 472). Il a été obtenu plus tard par M. Graebe et par Behr et Van Dorp, comme produit secondaire de l'action de PbO sur le phénol (*Bull.*, t. **22**, p. 301); puis par MM. Wichelhaus et Salzmann par l'oxydation de l'oxyde de diphénylène-méthylène $CH^2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4}{C^6H^4}>O$; par MM. Goldschmidt et Perkin en traitant l'acide salicylique par l'anhydride acétique (1883); par M. Seifert, en distillant le salol $C^6H^4(OH)CO^2C^6H^5$. Ce dernier composé, comme l'a constaté l'auteur, se transforme d'abord en acide phénylsalicylique $C^6H^4(OC^6H^5)CO^2H$. Celui-ci est converti en xanthone par l'action de $SO^4H^2$ (*Bull.*, t. **47**, p. 718; t. **50**. p. 570). La xanthone distille à 349-350° sous la pression de 730 millimètres. La poudre de zinc la transforme en oxyde de diphénylèneméthylène, fusible à 100°,5; la potasse fondue, en dioxybenzophénone (*Bull.*, t. **42**, p. 281; t. **47**, p. 719).

4. Xanthones bromées. — MM. Behr et Van Dorp ont décrit le dérivé dibromé, fusible à 212°; c'est le dérivé *di-méta* (2.7); l'auteur l'a obtenu en effet par l'action de l'anhydride acétique sur l'acide bromosalicylique $C^6H^4(CO^2H)_1(OH)_2Br_5$. La bromuration de la xanthone fournit en même temps un dérivé *monobromé*, fusible à 125-129° et sublimable en aiguilles.

5. Nitroxanthones. — La nitration de la xanthone par l'acide nitrique fumant, au bain-marie, donne deux dérivés dinitrés : l'un α, fusible à 190°; et l'autre β, fusible à 260° et obtenu en premier lieu par MM. Wichelhaus et Salzmann. On les isole en traitant le produit brut par une quantité de benzine insuffisante pour la dissolution totale. La *dinitroxanthone* β reste ainsi insoluble, tandis que la *dinitroxanthone* α se dissout. Après plusieurs cristallisa-

tions, elle se présente en aiguilles jaunes. Elle est le seul produit de la nitration à froid.

Le dérivé β renferme les groupes $AzO^2$ dans les positions 2 et 4, 2 et 5 ou 2 et 7, attendu qu'on l'obtient aussi par l'acide dinitrosalicylique dans lequel un groupe $AzO^2$ au moins est *para* à l'égard de OH. La *diamidoxanthone* β, produite par sa réduction, a été étudiée par M. G. Perkin. Son *chlorhydrate* $C^{13}H^6O^2(AzH^2)^2.2HCl$ est en cristaux d'un jaune pâle, très solubles. Le *sulfate acide* est peu soluble (C. Früh). Elle donne un *dérivé tétracétylé* $C^{13}H^6O^2Az^2(C^2H^3O)^4$ qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 246°.

L'*α-diamidoxanthone* cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 209°, insolubles dans l'eau. Son *chlorhydrate* est très soluble et son dérivé acétylé est en aiguilles, fusibles à 233°.

Ces deux composés diamidés fournissent par l'action de l'acide azoteux des composés bruns, non azotés, insolubles dans les alcalis.

Par l'action de HCl étendu à 230-250°, la diamidoxanthone donne un produit ressemblant à l'euxanthone, fusible à 229°, sublimable en aiguilles jaunes et répondant à la formule $C^{13}H^7O^2OH$.

6. **Oxyxanthone** $C^6H^4<\substack{O\\CO}>C^6H^3(OH)_3$. — Des quatre isomères possibles, on n'en connaît (outre le composé ci-dessus) qu'un, qui a été obtenu par Michael en traitant par le chlorure de zinc un mélange d'acide salicylique et de résorcine (*Bull.*, t. 42, p. 41). Le groupe OH doit y occuper la position 3 ou 1. L'auteur a obtenu un produit identique avec celui-ci en faisant agir l'anhydride acétique sur un mélange d'acide salicylique et d'acide résorcylique, ce qui indique pour OH la position 3.

7. **Euxanthone et acide euxanthonique.** — L'euxanthone est contenue dans le résidu du jaune indien après dissolution de l'acide euxanthique par le carbonate ammonique. On dissout ce résidu dans la soude et on précipité l'euxanthone par HCl. Quant à l'acide euxanthique, il fournit l'euxanthone par l'action de l'acide sulfurique étendu ou par l'acide concentré, si on ne veut pas isoler l'acide glycuronique; dans ce cas, on étend d'eau après une heure d'action, puis on purifie l'euxanthone précipitée par cristallisation dans l'alcool ou par dissolution dans la soude et précipitation par l'acide carbonique en excès. L'euxanthone fond à 240° (corrigé). L'acide nitrique la transforme en trinitrorésorcine. Traitée par la potasse en fusion, elle fournit de la résorcine et de l'hydroquinone,

mais pas de pyrocatéchine (1). Pour la synthèse de la résorcine, suscitée par cette réaction, voir [*Bull.*, (3), t. **2**, p. 562]; pour l'acide euxanthonique (*Bull.*, t. **47**, p. 720).

8. Isoeuxanthone. — On obtient un β-*isoeuxanthone* (2,4 ; 2,5 ou 2,7) en partant de la dinitroxanthone, fusible à 260°. Elle donne un dérivé diacétylé cristallisé en aiguilles fusibles à 175°. L'*isoeuxanthone* 3.6 a été décrite par MM. Bistrzycki et Kostanecki (*Bull.*, t. **46**, p. 236); elle fond à 245-246° (corr.). Son dérivé *diacétylé* forme des cristaux confus, fusibles à 124-130°. La potasse en fusion la convertit en un *acide isoeuxanthonique* $C^{13}H^{10}O^5 + H^2O$, soluble dans l'eau bouillante et fusible à 200° en se transformant de nouveau, avec perte d'eau, en isoeuxanthone.

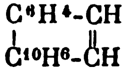
9. — L'auteur termine par un tableau indiquant la constitution et le point de fusion des dérivés connus de la xanthone. ED. W.

**Synthèse du chrysène et d'autres hydrocarbures ; G. KRAEMER** et **A. SPILKER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 84). — Les auteurs ont réalisé la synthèse du chrysène par l'action de la chaleur rouge sur un mélange de coumarone et de naphtaline d'après l'équation :

$$C^8H^6O + C^{10}H^8 = H^2O + C^{18}H^{12}.$$

et ce procédé, tout en donnant des rendements peu élevés, semble être le meilleur pour obtenir facilement le chrysène pur.

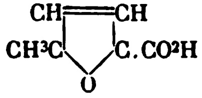
Cette synthèse concorde, du reste, pleinement avec la formule de constitution attribuée au chrysène



$$\begin{array}{l} C^6H^4\text{-}CH \\ \mid \qquad \ \ \| \\ C^{10}H^6\text{-}CH \end{array}$$

La même réaction, opérée avec la benzine et la coumarone, donne naissance au phénanthrène, et l'on peut ainsi facilement expliquer la présence de ces hydrocarbures dans les goudrons de houille. La naphtaline elle-même résulterait de l'action de la coumarone sur l'éthylène. O. S. P.

**Sur la constitution de l'acide méthylpyromucique ; H.-B. HILL** et **W.-S. HENDRIXON** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 452). — L'acide méthylpyromucique décrit *Bull.* 3ᵉ série t. **2**, p. 113 doit avoir pour formule

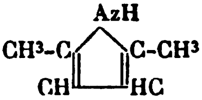


---

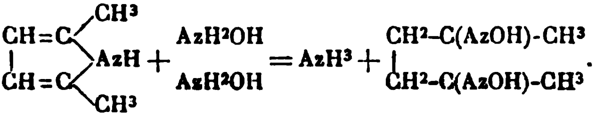
(1) Voici d'après l'auteur les points de fusion de ces trois diphénols : *pyrocatéchine*, 245°; *résorcine*, 280°; *hydroquinone*, 285°.

car, de même que l'eau de brome transforme l'acide pyromucique en aldéhyde fumarique $CHO-CH=CH-CO^2H$, elle donne avec celui-ci de l'acide *acétacrylique* $CH^3.CO.CH=CH.COH$ fusible à 123° et dont le dibromure fond à 107°-108°. Sa combinaison avec la phénylhydrazine fond à 157° et se dissout avec une coloration rouge dans l'acide sulfurique concentré. O. S. P.

**Action de l'hydroxylamine sur les pyrrols substitués; G. CIAMICIAN et C.-U. ZANETTI** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3176). — Les auteurs ont publié, il y a peu de temps (*Bull.*, III° série t. **2**, p. 844), le résultat de leurs recherches sur l'action de l'hydroxylamine sur le pyrrol. Désirant continuer leurs expériences sur la série du pyrrol, ils se sont adressés au *diméthylpyrrol* de Paal dont la constitution est connue :



L'hydroxylamine le transforme, comme on pouvait s'y attendre en acétonylacétonedioxime :



$$\begin{array}{l} CH{=}C{<}^{CH^3} \\ | \qquad {>}AzH \\ CH{=}C{<}_{CH^3} \end{array} + \begin{array}{l} AzH^2OH \\ AzH^2OH \end{array} = AzH^3 + \begin{array}{l} CH^2\text{-}C(AzOH)\text{-}CH^3 \\ | \\ CH^2\text{-}C(AzOH)\text{-}CH^3 \end{array}.$$

Cette combinaison, fondant à 136°,5, a été identifiée avec celle qu'on fait directement avec l'acétonylacétone.

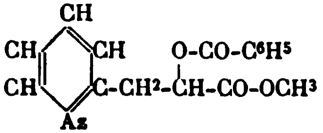
$$CH^3\text{-}CH(AzH^2)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(AzH^2)\text{-}CH^3.$$

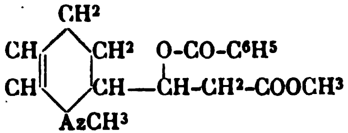
La réduction de cette dioxime avec le sodium et l'alcool amylique fournit un *diamidohexane*

L'*α-β-diméthylpyrrol* réagit sur l'hydroxylamine en donnant un sirop épais jouissant de propriétés fortement réductrices et que la réduction transforme en un composé qui semble avoir la composition d'un diamidohexane. L. B. V.

**Synthèses d'acides-alcools de la série pyridique; A. EINHORN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 219). — Le chloral se condense avec l'α-picoline en donnant l'*ω-trichlor-α-oxypropylpyridine* $C^5H^4Az\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CCl^3$. Cette substance, traitée par le perchlorure de phosphore, perd $H^2O$ et donne le pyridyl-ω-trichloropropylène $C^5H^4Az\text{-}CH=CH\text{-}CCl^3$ qui fond à 97°.

Si l'on fait digérer l'ω-trichlor-α-oxypropylpyridine avec une solution bouillante de soude caustique, elle se transforme en acide *pyridyl-α-lactique* $C^5H^4Az-CH^2-CHOH-COOH$. Cet acide fond à 124-125°, son chloroplatinate à 202-204°, son chloraurate à 173-174°. On ne peut le transformer en éther en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans sa solution alcoolique; mais on réussit à préparer ses éthers en traitant son sel d'argent par les iodures alcooliques. Chauffé avec de l'eau et de l'anhydride benzoïque, cet acide se transforme en dérivé benzoylé $C^5H^4Az-CH^2-CH(O-CO-C^6H^5)-COOH$ qui fond à 179° et dont l'éther méthylique $C^5H^4Az-CH^2-CH(O-CO-C^6H^5)COOCH^3$ est huileux. Le chloroplatinate de cet éther, analogue à la cocaïne par sa constitution, fond à 193°.





Cocaïne.

Si dans la préparation de l'acide pyridyllactique on se sert de potasse alcoolique, l'acide perd une molécule d'eau, et l'on obtient de l'acide *pyridylacrylique* $C^5H^4Az-CH=CH-COOH$. Cet acide fond à 202-203°, son chloroaurate à 194-195°, son chloroplatinate à 209-210°. Le chlorhydrate de son éther méthylique fond à 185-186°. Son iodométhylate fond à 219-220°, son bromométhylate à 242°. Enfin cet acide donne un bromure qui fond à 127°.

L'acide pyridylacrylique fixe l'acide bromhydrique en donnant le bromhydrate de *l'acide pyridyl-β-bromopropionique* $C^5H^4Az-CHBr-CH^2-COOH-HBr$ qui fond à 163-164°.

La soude transforme cet acide en *pyridyléthylène* ou vinylpyridine $C^5H^4Az-CH=CH^2$ bouillant à 159-160°, en acide *pyridylacrylique* et en acide *pyridyl-β-lactique* $C^5H^4Az-CHOH-CH^2-COOH$. Le *chlorhydrate* de cet acide fond à 145-146°, son chloroplatinate à 191°, son éther méthylique est huileux, mais donne un chloroplatinate fondant à 178°,5.

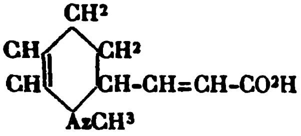
L'acide pyridyl-β-lactique a été transformé en un dérivé benzoylé qui fond à 135°,5 et dont l'éther méthylique fond à 79°.

Cet éther ne diffère de la cocaïne que par le noyau pyridique, qui, dans la cocaïne, est méthylé en Az et tétrahydrogéné.

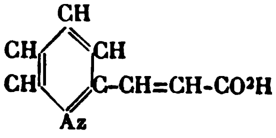
L'oxydation de l'acide pyridylacrylique par le permanganate de potassium donne l'acide pyridylglycérique :

$$C^5H^4Az\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}COOH,$$

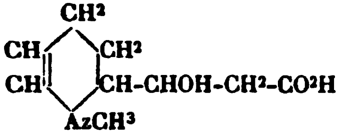
qui fond à 189-190°.



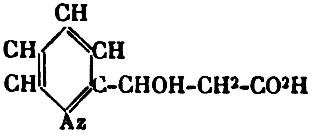
Anhydro-ecgonine.



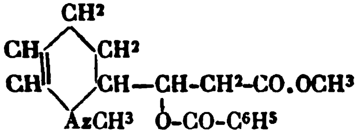
Acide pyridylacrylique.



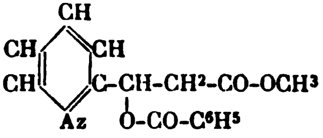
Ecgonine.



Acide pyridyl-β-lactique.

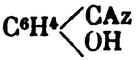
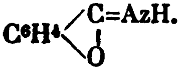


Cocaïne.



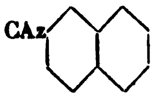
Benzoylpyridyl-β-lactate de méthyle.

L. BV.

**Nouvelles expériences sur les amidoximes et les azoximes ; F. TIEMANN** (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2758). — L'auteur résume en quelques lignes les mémoires récemment publiés par ses élèves (*Bull.*, IIIe série, t. 2, p. 000); il fait remarquer que le salicylonitrile, traité par l'hydroxylamine, donne une amidoxime identique à celle que l'on obtient à l'aide de la salicylothioamide ; cette réaction établit dans le salicylonitrile la présence du groupe CAz. Le nitrile salicylique a donc bien pour constitution  $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CAz\\OH\end{matrix}\right.$ ; on se rappelle que M. Victor Meyer l'avait mise en doute et avait proposé la formule  $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C{=}AzH.\\|\\O\end{matrix}\right.$

L. BV.

**Sur la paraquinoléylméthénylamidoxime et ses dérivés ; J. BIEDERMANN** (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2761). — L'auteur a transformé la paracyanoquinoléine



en amidoxime par la méthode habituelle.

Le *paraquinolyl-méthylènamidoxime* $C^9H^6Az\text{-}C(AzOH)\text{-}AzH^2$ fond à 105° ; elle donne un chlorhydrate anhydre et bien cristallisé.

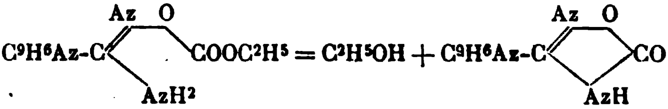
Son éther éthylique prend naissance quand on traite sa solution alcoolique par l'éthylate de sodium et l'iodure d'éthyle ; il fond à 85°.

*Paraquinolyl-méthénylamidoximecarbonate d'éthyle*

$$C^9H^6Az\text{-}C(Az\text{-}O\text{-}CO^2C^2H^5)AzH^2.$$

Ce composé prend naissance quand on mélange des solutions benziniques de l'amidoxime et d'éther chloroxycarbonique. Cet éther fond à 97°.

La potasse le transforme, avec départ d'alcool, en *paraquinoléyl-méthénylinadoximecarbonyle*



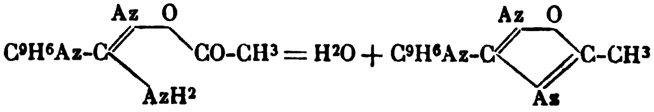
Ce corps fond à 155°.

*Acétylparaquinoléineméthénylamidoxime*

$$C^9H^6Az\text{-}C(Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^3)AzH^2.$$

Ce composé prend naissance quand on traite l'amidoxime par le chlorure d'acétyle en refroidissant ; il fond à 115°.

Quand on opère à chaud, il se forme une éthénylazoxime :



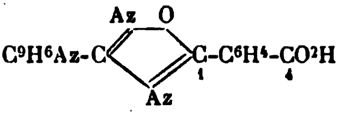
La *paraquinoléylméthénylazoximéthényle* fond à 175°.

*Paraquinoléylmethényluramidoxime*

$$C^9H^6Az\text{-}C(AzOH)AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2.$$

Ce composé prend naissance quand on fait réagir le chlorhydrate de l'amidoxime sur le cyanate de potassium ; il fond à 164°,5.

*Acide paraquinoléyl-méthénylazoxime-benzényl-paracarbonique.*

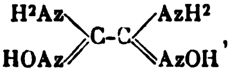


Ce composé se forme quand on traite l'amidoxime par l'anhydride phtalique. Il fond à 203°.

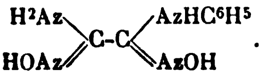
Il est regrettable que l'auteur ne nous indique pas pourquoi l'anhydride phtalique, qui est en position ortho, donne un dérivé appartenant à la série para. L. BV.

**Nouvelles expériences sur les amidoximes et les azoximes; F. TIEMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2942). — L'auteur rend compte d'expériences qui ont été accomplies par plusieurs de ses élèves MM. W. Zinkeissen, F. Sembritzki, J. Biedermann, G. Eichelbaum, G. Goldberg et E. Rosenthal. Ces expériences ont pour but d'étudier l'action de l'hydroxylamine sur les polynitriles. Elles ont porté sur le cyanogène, le cyanure d'éthylène, le cyanure de triméthylène, le cyanure de métaphénylène ou nitrile isophtalique, enfin sur le cyanure d'orthocyanobenzyle et le cyanure de paracyanobenzyle.

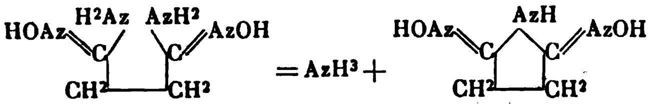
Nous appelons l'attention sur le procédé qui permet d'obtenir la diamidoxime du cyanogène. On absorbe le cyanogène par l'aniline, il s'y dissout et s'y combine avec formation d'un corps solide, la cyananiline, qu'on traite à la manière ordinaire par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de sodium. On obtient un mélange d'*oxalènediamidoxime*



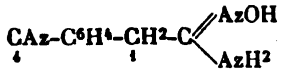
et d'*oxalènanilidoxime-amidoxime*



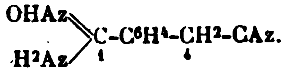
Les nitriles succinique et glutarique se transforment aisément en diamidoximes si l'on a soin de faire la réaction à froid, mais si l'on opère à chaud, il se sépare de l'ammoniaque avec formation d'une *imidodioxime* :



Le nitrile isophtalique et le cyanure de paracyanobenzyle réagissent sur l'hydroxylamine avec formation d'une diamidoxime; ce dernier peut même donner une *monoamidoxime* qui a pour constitution

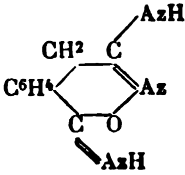


et non pas

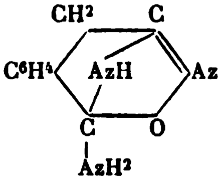


On l'a démontré aisément en traitant cette monoamidoxime par l'acide nitreux qui l'a transformée en paracyanophénylacétamide $\underset{4}{CAz}\text{-}C^6H^4\text{-}\underset{1}{CH^2}\text{-}CO\text{-}AzH^2$.

Quant au *cyanure d'orthocyanobenzyle*, il réagit sur l'hydroxylamine d'une manière tout à fait spéciale. Il ne fixe qu'une seule molécule d'hydroxylamine et le corps que l'on obtient n'a aucune des propriétés des amidoximes. Tandis que ces dernières jouissent de propriétés acides et de propriétés basiques, le corps en question ne possède pas les premières et se comporte comme une véritable base. L'auteur est indécis sur la constitution à donner à ce corps; il indique, comme probable, l'une des deux formules :



ou



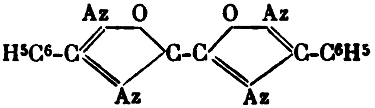
Ces deux chaînes fermées sont *hexagonales.*

Nous allons décrire rapidement les corps qui ont été obtenus.

M. W. Zinkeisen (t. 22, p. 2946). — *Oxalènediamidoxime*

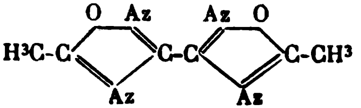
$$(H^2Az)(OHAz)C\text{-}C(AzOH)(AzH^2),$$

chlorhydrate d'hydroxylamine, cyananiline et carbonate de sodium en suspension dans l'alcool. Fond à 196° en se décomposant. Son *dérivé dibenzoylé* prend naissance par l'action du chlorure de benzoyle à chaud ; il fond à 217°. Si l'on prolonge l'action du chlorure de benzoyle et qu'on l'emploie en excès, on obtient *l'oxalènediazoxime-dibenzényle*



qui fond à 246°.

Le *dérivé diacétylé* se forme dans les mêmes conditions que le dérivé dibenzoylé; il fond à 187°. L'action d'un excès d'anhydride acétique à chaud le transforme également en *oxalènediazoximediéthényle*



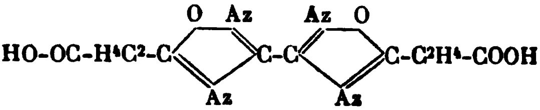
qui fond à 164-165°.

*L'éther diéthylique de l'oxalènediamidoxime*

$$(H^2Az)(C^2H^5OAz)C\text{-}C(AzOC^2H^5)(AzH^2),$$

se forme au moyen de l'amidoxime, de l'éthylate de sodium et de l'iodure d'éthyle ; il fond à 114-115°.

*Acide oxalènediazoximedipropényldi-ω-carbonique.*



Ce composé prend naissance dans l'action de l'anhydride succinique sur la diamidoxime. Il fond à 200° en se décomposant.

*Oxalènediuramidoxime*

$$(H^2Az\text{-}CO\text{-}HAz)(OHAz)C\text{-}C(AzOH)(AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2).$$

Prend naissance quand on traite le chlorhydrate de la diamidoxime par le cyanate de potassium ; il fond à 191-192°.

*Oxalènediamidoximedicarbonate diéthylique*

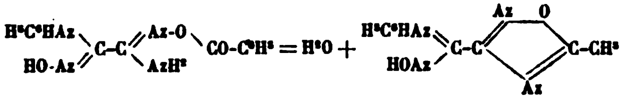
$$(H^2Az)(C^2H^5OCO\text{-}OAz)C\text{-}C(Az\text{-}O\text{-}CO^2C^2H^5)(AzH^2).$$

Se forme au moyen de la diamidoxime et de l'éther chloroxycarbonique ; il fond à 168°.

*Oxalènanilidoximamidoxime*

$$(C^6H^5HAz)(HOAz)C\text{-}C(AzOH)(AzH^2).$$

Ce produit prend naissance en petite quantité dans la réaction où se forme la diamidoxime ; il fond à 180°. Il prend naissance par suite d'une réaction secondaire de l'aniline sur la diamidoxime. Il donne un dérivé dibenzoylé fondant à 189°, qui, par l'action d'un excès de réactif, perd une molécule d'eau en donnant l'*oxalènanilidoximazoximéthényle.*

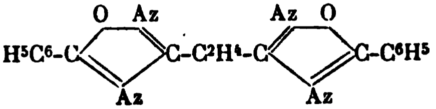


Ce dernier corps fond à 172°.

M. F. Sembritzki (t. 22, p. 2958). — *Succinènediamidoxime*

$$(H^2Az)(HOAz)C\text{-}C^2H^4\text{-}C(AzOH)(AzH^2).$$

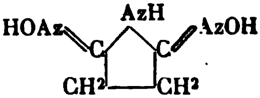
Chlorhydrate d'hydroxylamine, cyanure d'éthylène et carbonate de sodium ; cette diamidoxime fond à 188°. Elle donne un dérivé dibenzoylé fondant à 192°, qui perd deux molécules d'eau en se transformant en *succinènediazoximedibenzényle*



qui fond à 158-159°.

Son dérivé diacétylé fond à 167-168°, son éther diéthylique à 119° ; la diurée obtenue par le cyanate de potassium, la *succinènediuramidoxime* fond après s'être ramollie à 100-105°.

*Succinènimidodioxime.*

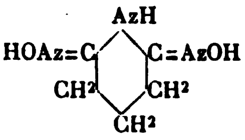


Ce composé se forme dans la préparation de la diamidoxime quand on opère à 60-70°. Ce corps cristallise avec deux molécules d'eau qu'il perd sur l'acide sulfurique ; il donne un *sel diargentique.* Son dérivé dibenzoylé fond à 187-189° ; son dérivé diacétylé à 170-171°.

M. J. Biedermann (t. 22, p. 2967). — La matière première qui a servi à l'auteur est le *cyanure de triméthylène.* Il le prépare en dissolvant le bromure de triméthylène dans 5 fois son poids d'alcool à 96 0/0 et faisant digérer la solution pendant huit heures au bain-marie avec un peu plus que la quantité théorique de cyanure de potassium pulvérisé. Après refroidissement, on filtre pour séparer le bromure de potassium et on distille l'alcool jusqu'à ce qu'on ait amené le liquide au 6me du volume primitif. On ajoute au résidu de la distillation son volume d'éther et l'on agite vigoureusement. Le cyanure de triméthylène se trouve dans la couche éthérée, la couche inférieure ne contient que de l'eau, de l'alcool et des sels.

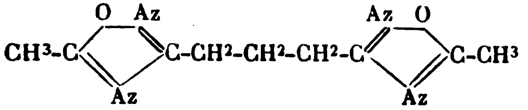
On chasse l'alcool et l'éther au bain-marie et on distille le cyanure dans le vide.

L'hydroxylamine le transforme en un mélange de *glutarènediamidoxime* $(H^2Az)(HOAz)C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(AzOH)(AzH^2)$ fondant à 233° et de *glutarènimidodioxime*



fondant à 193°.

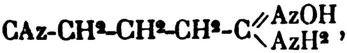
La diamidoxime fournit un dérivé diacétylé fondant à 115° et perdant de l'eau pour donner le *glutarènediazoximediéthényle*



fondant à 138–139°.

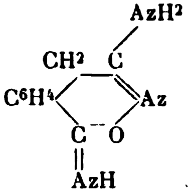
L'imidodioxime donne un *dérivé diacétylé* fondant à 127°, un *dérivé benzoylé* fondant à 179-180°, mais naturellement pas d'azoxime.

Quant le cyanure de triméthylène est en excès, il se forme seulement une monoamidoxime, la *γ-cyanobuténylamidoxime*



$CAz\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow AzOH\\ \searrow AzH^2\end{smallmatrix}$, qui fond à 103°.

M. G. Eichelbaum (t. **22**, p. 2973). — *Homo-orthophtalènamidimidoxime*



Ce composé prend naissance par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le cyanure d'orthocyanobenzyle. Il cristallise avec deux molécules d'eau ; il fond à 95° dans son eau de cristallisation, qu'il perd de 100 à 110°, il fond ensuite à 158°.

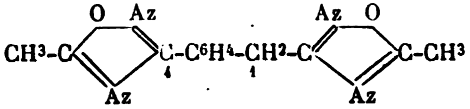
Ce corps est une base donnant un chlorhydrate bien cristallisé, peu soluble dans l'eau, et un picrate également peu soluble.

M. G. Goldberg (t. **22**, p. 2976). — *Isophtalènediamidoxime* (nitrile isophtalique et hydroxylamine). — Ce corps cristallise avec 1/2 molécule d'eau, qu'il perd à 100°; il fond à 193° en se décomposant.

M. E. Rosenthal (t. **22**, p. 2977). — *Homotéréphtalènediamidoxime*

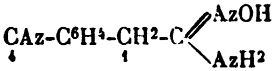
$$(H^2Az)(HOAz)\underset{4}{C}\text{-}C^6H^4\text{-}\underset{1}{C}H^2\text{-}C(AzOH)(AzH^2).$$

Cyanure de paracyanobenzyle et chlorhydrate d'hydroxylamine; ce corps fond à 192° en se décomposant. Il donne un *dichlorhydrate*, un *dérivé diacétylé* fondant à 161-161°,5, qui perd de l'eau en se transformant en *homotéréphtalènediazoximediéthényle*



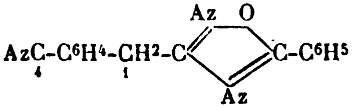
qui fond à 111°,5. Il donne également un *dérivé dibenzoylé* fusible à 184°, se transformant en *homotéréphtalène-diazoximedibenzényle* fusible à 179°,5.

Si l'on ne fait réagir sur le cyanure de paracyanobenzyle qu'une molécule d'hydroxylamine, on obtient une monoamidoxime qui a pour constitution :



$$\mathrm{\underset{4}{C}Az{-}C^6H^4{-}\underset{1}{C}H^2{-}C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{AzOH}\\ \mathrm{AzH^2}\end{matrix}\right.$$

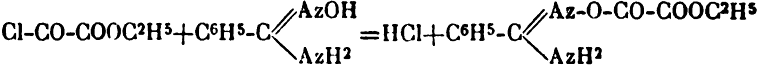
et qui fond à 168°. Son *dérivé benzoylé* fond à 171°,5-172° et perd de l'eau en se transformant en *paracyanophényléthénylazoximebenzényle*



qui fond à 105°. L. BV.

**Nouvelles expériences sur les amidoximes et les azoximes; F. TIEMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3124).— L'auteur rend compte de nouvelles recherches faites dans son laboratoire par MM. A. Wurm, H. Zimmer, J. Stieglitz et H. Koch.

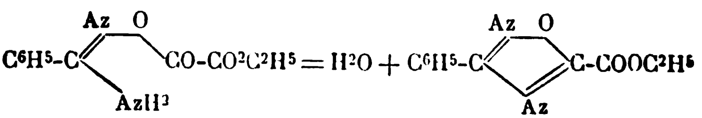
L'éther chloroxalique réagit sur la benzénylamidoxime suivant l'équation



$$\mathrm{Cl{-}CO{-}COOC^2H^5 + C^6H^5{-}C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{AzOH}\\ \mathrm{AzH^2}\end{matrix}\right. = \mathrm{HCl + C^6H^5{-}C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{Az{-}O{-}CO{-}COOC^2H^5}\\ \mathrm{AzH^2}\end{matrix}\right.$$

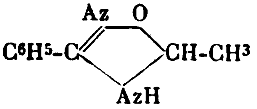
Quand on fait digérer avec l'eau cet éther il se transforme en acide *benzénylamidoximoxalique* $\mathrm{C^6H^5{-}C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{Az{-}O{-}COCOOH}\\ \mathrm{AzH^2}\end{matrix}\right.$, combinaison très instable et se dédoublant aisément en benzénylamidoxime et acide oxalique.

Son éther perd aisément de l'eau en se transformant en *benzénylazoximeméthénylcarbonate d'éthyle*



Ce nouveau composé est un corps très stable ; on le transforme aisément dans l'acide correspondant, qui est égalment très stable et dont on a pu préparer plusieurs éthers, l'amide, le chlorure. Cet acide peut aussi perdre $CO^2$ par la chaleur en se transformant en *benzénylazoximeméthényle.*

Dans un précédent mémoire (*Bull.*, 3ᵉ série, t. [illegible], p. 920), l'auteur a indiqué que l'aldéhyde ordinaire se combinait à la benzénylamidoxime en donnant un composé de constitution



Ce composé est, à proprement parler, le *dihydrobenzénylazoximéthényle.* M. Zimmer a constaté que nombre d'aldéhydes se combinaient dans les mêmes conditions à la benzénylamidoxime pour donner des produits que l'auteur nomme *hydrazoximes.* Les aldéhydes de la série grasse réagissent très aisément, tandis que les aldéhydes aromatiques donnent simplement des azoximes avec dégagement d'hydrogène; l'aldéhyde salicylique fait cependant exception.

Le permanganate de potassium en solution acétique transforme les *hydrazoximes* en *azoximes.*

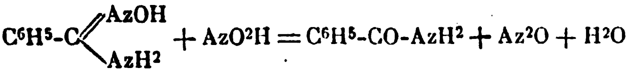
M. Stieglitz (*D. ch. G.*, t. [illegible], p. 3148) a traité la benzénylamidoxime par le chlorure de diazobenzine; il a constaté la formation de diazo-amidobenzine et d'un produit de composition $C^{14}H^{13}Az^3O$ qui semble formé de l'addition de 1 molécule de benzénylamidoxime et de 1 de benzonitrile. On n'a pu combiner ces deux substances pour en faire le corps $C^{14}H^{13}Az^3O$ ; mais ce dernier, traité par la soude étendue et bouillante, se dédouble très aisément en benzénylamidoxime et benzonitrile.

L'auteur s'est rendu compte que dans la formation de ce produit le chlorure de diazobenzine, ou le diazobenzinesulfonate de sodium, qu'il a employé également, n'agissait que comme un mélange d'aniline et d'acide nitreux. La réaction est la suivante :

$$2[C^6H^5\text{-}C(AzOH)(AzH^2)] + 2C^6H^5Az^2Cl = C^{14}H^{13}Az^3O + C^6H^5Az\text{-}Az^2HC^6H^5 + Az^2O + 2HCl.$$

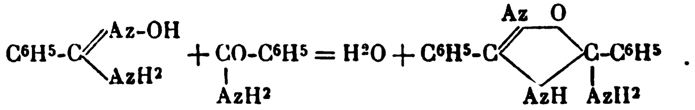
Il l'a fait voir en faisant réagir 1 molécule d'acide nitreux sur 2 molécules de benzénylamidoxime ; il a obtenu un mélange de benzamide et du corps $C^{14}H^{13}Az^3O$.

L'acide nitreux transforme 1 molécule de benzénylamidoxime en benzamide



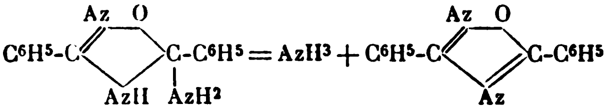
$$C^6H^5\text{-}C\begin{matrix}\diagup AzOH\\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + AzO^2H = C^6H^5\text{-}CO\text{-}AzH^2 + Az^2O + H^2O$$

qui, à la faveur de l'état naissant, réagit sur l'excès de benzénylamidoxime

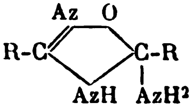


Le nouveau composé prendra donc le nom de *benzénylhydrazoxime-amidobenzylidène.*

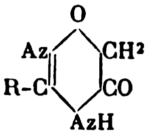
Quand on le traite par l'acide chlorhydrique en tube scellé, il se comporte comme un mélange de benzénylamidoxime et de benzonitrile. Quand on chauffe son chlorhydrate, il perd 1 molécule d'ammoniaque et se transforme en *benzénylazoximebenzényle*



L'auteur a généralisé son observation et a montré que les amidoximes de formule $R - C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/ AzOH}{\diagdown AzH^2}$ réagissaient sur le chlorure de diazobenzine avec formation de composés de constitution



L'éther monochloracétique réagit sur les amidoximes comme l'éther chloroxycarbonique, mais avec un peu plus de peine. L'éther formé $R-C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/ Az\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5}{\diagdown AzH^2}$ peut aisément être saponifié ; l'acide libre perd de l'eau en donnant un anhydride



qui, par ses propriétés, ressemble beaucoup au *benzénylamidoximecarbonyle.*

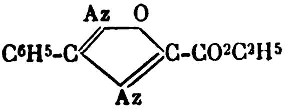
M. A. **Wurm** (*D. ch.* G., t. 22, p. 3130). — *Benzénylamidoximoxalate d'éthyle*

$$C^6H^5\text{-}C(Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}COOC^2H^5)(AzH^2)$$

(benzénylamidoxime et éther chloroxalique); fond à 118° en se décomposant brusquement.

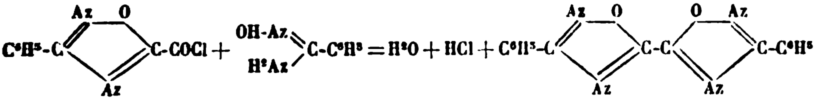
*Acide benzénylamidoxime oxalique.* — L'éther se saponifie au contact prolongé de l'eau bouillante; l'acide fond à 159°.

*Benzénylazoximeméthénylcarbonate d'éthyle*

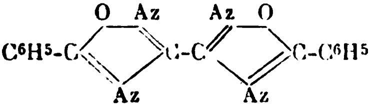


Se forme par condensation de l'éther de l'acide précédent; il fond à 50° et bout à 260°. L'acide correspondant fond à 98°; l'auteur en décrit les sels de potassium, de calcium, d'argent, de cuivre et de plomb. Son *éther méthylique* fond à 38° et bout à 216°; son *éther benzylique* fond à 105°; son *amide* fond à 173° et son *chlorure* bout à 153-155°.

Ce chlorure de *benzénylazoximeméthénylcarbonyle* réagit aisément sur la benzénylamidoxime

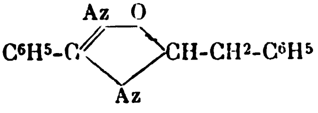


La *dibenzényldiazoximoxalène* qui prend naissance fond à 142°; elle est isomère de *l'oxalènediazoximedibenzényle*

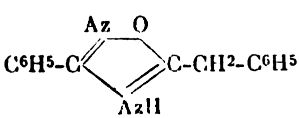


qui a été obtenue par Zinkeisen et qui fond à 246°.

M. H. Zimmer (t. 22, p. 3140). — *Benzénylhydrazoximephényléthylidène*

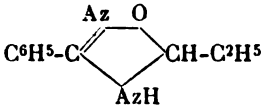


(benzénylamidoxime et aldéhyde phénylacétique); fond à 136°. L'oxydation par le permanganate de potassium la transforme en *benzénylazoximephényléthényle*



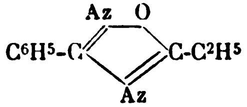
qui fond à 118°.

*Benzénylhydrazoximepropylidène*


Az O
C⁶H⁵-C
CH-C²H⁵
AzH

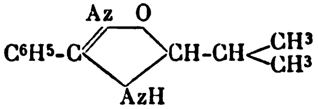
(benzénylamidoxime et aldéhyde propylique); fond à 64°.

L'oxydation la transforme en *benzénylazoximepropényle*


Az O
C⁶H⁵-C
C-C²H⁵
Az

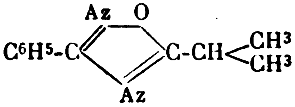
qui est liquide et bout à 230-235°.

*Benzénylhydrazoxime-isobutylidène*


Az O
C⁶H⁵-C
CH-CH
CH³
CH³
AzH

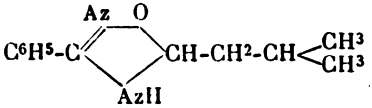
(benzénylamidoxime et aldéhyde isobutylique); fond à 96°.

*Benzénylazoxime-isobuténylc*


Az O
C⁶H⁵-C
C-CH
CH³
CH³
Az

bout à 253-255°.

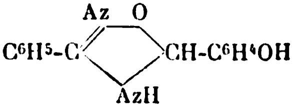
*Benzénylhydrazoxime-iso-amylidène*


Az O
C⁶H⁵-C
CH-CH²-CH
CH³
CH³
AzH

(benzénylamidoxime et aldéhyde iso-amylique); fond à 83°.

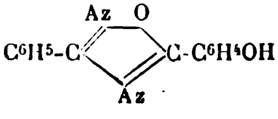
*Benzénylazoxime-iso-aménylc;* bout à 257°.

*Benzénylhydrazoximesalicylidène*

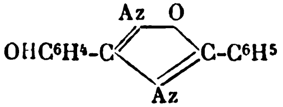

Az O
C⁶H⁵-C
CH-C⁶H⁴OH
AzH

(benzénylamidoxime et aldéhyde salicylique); fond à 155°.

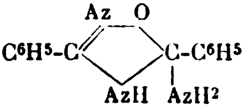
*Benzénylazoximesalicénylc*


Az O
C⁶H⁵-C
C-C⁶H⁴OH
Az

— Ce corps a pu être différencié de son isomère, le *salicylénylazoximebenzényle*


Az O
OHC6H4-C
C-C6H5
Az

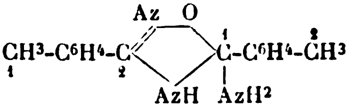
M. J. Stieglitz (*D. ch. G.*, t. 22, p. 3152). — *Benzénylhydrazoxime-amidobenzylidène*


Az O
C6H5-C
C-C6H5
AzH AzH2

[benzénylamidoxime et chlorure de diazobenzine ou diazobenzine-sulfonate de sodium ou azotite de sodium (demi-molécule)]; fond à 124-125°.

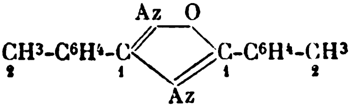
Son *chlorhydrate* fond à 144-145° et son *chloroplatinate* à 125°,5; ce dernier cristallise avec $2H^2O$; son *picrate* fond à 148-149°.

*Orthohomobenzénylhydrazoximamido-orthohomobenzylidène*


Az O
CH3-C6H4-C
1 2
1 2
C-C6H4-CH3
AzH AzH2

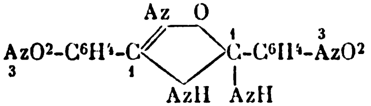
(orthohomobenzénylamidoxime et diazobenzinesulfonate de sodium); fond à 109-110°.

*Orthohomobenzoylorthohomobenzénylamidoxime.* — C'est le dérivé orthohomobenzoylé de l'orthohomobenzénylamidoxime; il fond à 117-118° et perd aisément de l'eau en se transformant en *dihomobenzénylazoxime*


Az O
CH3-C6H4-C
2 1
C-C6H4-CH3
1 2
Az

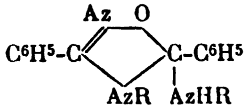
qui fond à 58-59°.

*Métanitrobenzénylhydrazoximamidométanitrobenzylidène*

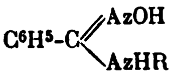

Az O
AzO2-C6H4-C
3 1
1 3
C-C6H4-AzO2
AzH AzH

(métanitrobenzénylamidoxime et diazobenzinesulfonate de sodium); fond à 150-151°. Il perd facilement de l'ammoniaque en se transformant en *dimétanitrobenzénylazoxime*, qui fond à 168°.

L'auteur a voulu tenter de répéter cette réaction avec des amidoximes substituées dans le groupe $AzH^2$. Il espérait obtenir



avec

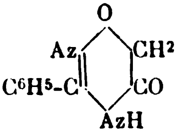


Cette expérience n'a pas donné de résultats, mais elle a conduit l'auteur à préparer la *thiobenzo-orthotoluide* $C^6H^5\text{-}CS\text{-}AzH\text{-}\underset{1}{C^6H^4}\text{-}\underset{2}{CH^3}$, qui fond à 85-86°, et qui lui a permis d'obtenir la *benzénylorthotoluidoxime* $C^6H^5\text{-}C(AzOH)(AzH\text{-}\underset{1}{C^6H^4}\text{-}\underset{2}{CH^3})$, qui fond à 147°.

H. Koch (t. **22**, p. 3161). — *Benzénylamidoximeglycolate de sodium*

$$C^6H^5\text{-}C(Az\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}COONa)(AzH^2)$$

(benzénylamidoxime, éther chloracétique et soude alcoolique). L'acide libre fond à 123-124°; il se transforme facilement dans l'anhydride



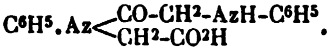
qui fond à 148°. L. BV.

**Sur quelques dérivés piaziniques; P. W. ABENIUS** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **40**, p. 425-444]. — *Bromacétanilide* $C^6H^5.AzH.CO.CH^2Br$. — Obtenu par l'action du bromure de bromacétyle sur l'aniline en solution benzinique, ce corps cristallise en fines aiguilles blanches, fusibles à 130-131°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

*Chloracétylphénylglycocolle* $CH^2Cl\text{-}CO\text{-}Az(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$. — Préparé au moyen du chlorure de chloracétyle et du phénylglycocolle en solution éthérée; lamelles ou prismes fusibles à 132-133°, très solubles dans l'alcool, la benzine, les alcalis et les carbonates alcalins.

*Diphényldiacidihydropiazine* $C^6H^5.Az\left<\begin{matrix}CO\text{-}CH^2\\CO\text{-}CH^2\end{matrix}\right>Az.C^6H^5$. — Ce composé peut être préparé : par l'action d'une température de 140-150° sur le phénylglycocolle; par l'action de la potasse alcoolique sur la bromacétanilide à l'ébullition; enfin par l'action de l'aniline sur le chloracétylphénylglycocolle à 140-150°. Aiguilles blanches, fusibles à 263°, sublimables sans altération, insolubles dans l'eau, la benzine, l'éther, le chloroforme, la ligroïne, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'acide acétique. Chauffé avec de la potasse alcoolique, il donne le phénylamido-acétylphénylglycocolle.

*Phénylamido-acétylphénylglycocolle*

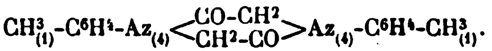


$$C^6H^5.Az{<}\begin{array}{l}CO\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^5\\ CH^2\text{-}CO^2H\end{array}.$$

— On fait bouillir la diphényldiacidihydropiazine avec de la potasse alcoolique; on chasse l'alcool, on reprend par l'eau, on acidule par l'acide acétique et on épuise par l'éther. Cristaux fusibles à 129-130°.

*Bromacéto-p.-toluide* $CH^3_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}AzH_{(4)}\text{-}CO\text{-}CH^2Br$. — Même préparation que pour la bromacétanilide. Longues aiguilles blanches fusibles à 164°.

*Di-p.-crésyldiacidihydropiazine*



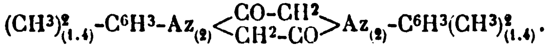
$$CH^3_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}Az_{(4)}{<}\begin{array}{l}CO\text{-}CH^2\\ CH^2\text{-}CO\end{array}{>}Az_{(4)}\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3_{(1)}.$$

— On peut l'obtenir soit par l'action de la potasse alcoolique bouillante sur la bromacéto-p.-toluide, soit par l'action d'une température de 200° sur le p.-crésylglycocolle. Longues aiguilles blanches fusibles à 252-253°, insolubles dans la ligroïne et dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant et dans la benzine, très solubles dans l'acide acétique. La potasse alcoolique transforme ce corps en un acide amidé qui n'a pas été analysé.

*Éthylglycolyl-p.-toluide* $CH^3_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}AzH_{(4)}\text{-}CO\text{-}CH^2(OC^2H^5)$. — Ce composé prend naissance en même temps que la di-p.-crésyldiacidihydropiazine dans l'action de la potasse alcoolique sur la bromacétyl-p.-toluide. Il cristallise dans l'éther en beaux prismes incolores, fusibles à 32°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

*P.-bromacétoxylide* $(CH^3)^2_{(1.4)}\text{-}C^6H^3\text{-}AzH_{(2)}\text{-}CO\text{-}CH^2Br$. — On l'obtient au moyen du bromure de bromacétyle et de la p.-xylidine en solution benzinique. Aiguilles blanches fusibles à 145°.

*Di-p.-xylyl-diacidihydropiazine*



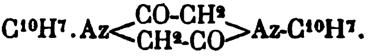
$$(CH^3)^2_{(1.4)}\text{-}C^6H^3\text{-}Az_{(2)}{<}\begin{array}{l}CO\text{-}CH^2\\ CH^2\text{-}CO\end{array}{>}Az_{(2)}\text{-}C^6H^3(CH^3)^2_{(1.4)}.$$

— On l'obtient par l'action de la potasse alcoolique bouillante sur le composé précédent. Belles aiguilles plates, fusibles à 203° assez solubles dans la benzine, l'acide acétique, l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther et dans l'eau.

*Éthylglycolyl-p.-xylide* $(CH^3)^2_{(1.4)}\text{-}C^6H^3\text{-}AzH_{(2)}\text{-}CO\text{-}CH^2(OC^2H^5)$.

— Se produit en même temps que le précédent. Beaux prismes transparents fusibles à 50°.

*Di-α-naphtyldiacidihydropiazine* $C^{10}H^{7}.Az{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{-}CH^{2}}{CH^{2}\text{-}CO}{>}Az\text{-}C^{10}H^{7}$.



— Obtenue au moyen de la potasse alcoolique et de la chloracéto-α-naphtalide. Houppes brillantes ou aiguilles plates fusibles à 274-275°, insolubles dans l'éther, peu solubles dans la benzine et dans l'alcool bouillant.

*M.-nitrocuminate de méthyle* $C^{6}H^{3}(AzO^{2})_{(3)}(C^{3}H^{7})_{(4)}(CO^{2}CH^{3})_{(1)}$. — On traite par le gaz chlorhydrique une solution méthylique d'acide m.-nitrocuminique. Grands cristaux prismatiques légèrement jaunâtres.

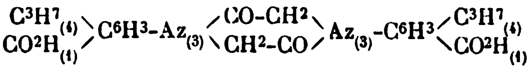
*M.-amidocuminate de méthyle* $C^{6}H^{3}(AzH^{2})_{(3)}(C^{3}H^{7})_{(4)}(CO^{2}CH^{3})_{(1)}$. — Par la réduction du précédent au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Longs prismes fusibles à 51-52°, très solubles dans l'alcool, l'éther et la ligroïne.

*M.-chloracétamidocuminate de méthyle*

$$C^{6}H^{3}(AzH.CO.CH^{2}Cl)(C^{3}H^{7})(CO^{2}CH^{3}).$$

— Par l'action du chlorure de chloracétyle sur une solution éthérée du précédent. Longues aiguilles blanches, fusibles à 106-107°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, peu solubles dans la ligroïne et dans l'eau.

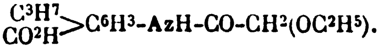
*Dipropylcarboxyphényldiacidihydropiazine*



$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^{3}H^{7}_{(4)}\diagdown}{CO^{2}H_{(1)}\diagup}C^{6}H^{3}\text{-}Az_{(3)}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO\text{-}CH^{2}\diagdown}{\diagdown CH^{2}\text{-}CO\diagup}Az_{(3)}\text{-}C^{6}H^{3}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C^{3}H^{7}_{(4)}}{\diagdown CO^{2}H_{(1)}}.$$

— Action de la potasse alcoolique sur l'éther précédent; on acidule par l'acide chlorhydrique et on lave à l'alcool bouillant. Poudre insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique bouillant, fusible avec décomposition à haute température. L'éther éthylique correspondant cristallise en belles aiguilles brillantes, fusibles à 192-193°.

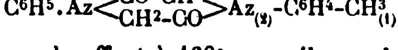
*Acide m.-éthylglycolylamidocuminique*



$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^{3}H^{7}}{CO^{2}H}{>}C^{6}H^{3}\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}CH^{2}(OC^{2}H^{5}).$$

— Ce composé reste dans les eaux-mères alcooliques de la piazine précédente : il cristallise dans l'alcool dilué en lamelles quadrangulaires fusibles à 140°, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

*Phényl-o.-crésyldiacidihydropiazine*

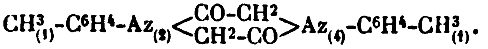


$$C^{6}H^{5}.Az{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{-}CH^{2}}{CH^{2}\text{-}CO}{>}Az_{(2)}\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}CH^{3}_{(1)}.$$

— On l'obtient en chauffant à 160° un mélange de chloracétyl-o.-

crésylglycocolle et d'aniline. Fines aiguilles blanches, fusibles à 165-166°, très solubles à chaud dans l'alcool et dans la benzine, insolubles dans l'éther.

*O.-crésyl-p.-crésyldiacidihydropiazine*



$$CH^3_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}Az_{(2)}<\begin{matrix}CO\text{-}CH^2\\ CH^2\text{-}CO\end{matrix}>Az_{(4)}\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3_{(1)}.$$

— Même préparation que pour le précédent, au moyen de la p.-toluidine, à la température de 140°. Longues aiguilles blanches, fusibles à 179-180°, très solubles dans l'alcool bouillant et dans la benzine, insolubles dans l'éther. AD. F.

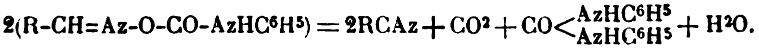
**Sur les oximes; H. GOLDSCHMIDT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3101). — Les oximes se combinent à l'isocyanate de phényle en donnant des produits d'addition, qui sont de véritables éthers phénylcarbamiques. La réaction se fait de la manière suivante pour la benzaldoxime

$$C^6H^5\text{-}CH=AzOH + COAzC^6H^5 = C^6H^5\text{-}CH=Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5.$$

L'auteur a étudié ces nouvelles combinaisons sur un grand nombre d'oximes; ces expériences ont été faites en collaboration avec MM. SCHULTHESS et J. STRAUSS.

Ces composés ont des propriétés quelque peu différentes suivant la variété d'oximes qui leur a donné naissance.

Les aldoximes fournissent des *carbanilido-aldoximes* qui, chauffées au-dessus de leur point de fusion, se décomposent en nitrile, acide carbonique, carbanilide et eau.



$$2(R\text{-}CH=Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5) = 2RCAz + CO^2 + CO<\begin{matrix}AzHC^6H^5\\ AzHC^6H^5\end{matrix} + H^2O.$$

Dans ces conditions, l'isocyanate de phényle a agi comme un véritable déshydratant.

Les *carbanilido-acétoximes* se décomposent partiellement en redonnant l'acétoxime et l'isocyanate de phényle, partiellement en carbanilide et produits basiques qui n'ont pas encore été étudiés.

Les *carbanilidoquinonoximes* se décomposent très aisément en fournissant les deux corps qui leur ont donné naissance; mais si cette décomposition se fait en présence d'un alcali, il se forme la quinonoxime, de l'aniline et de l'acide carbonique.

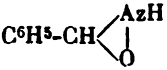
Quand on a affaire à des polyoximes, le cyanate de phényle agit comme déshydratant et le produit final est un anhydride interne.

L'auteur a eu l'idée d'appliquer cette nouvelle réaction des oximes à l'étude des nouvelles isoméries qui ont été découvertes chez les oximes. Les monoximes et dioximes du benzile fixent autant de molécules de cyanate de phényle qu'ils contiennent de groupements oximidés, et tous les produits obtenus se dédoublent par les alcalis en redonnant le corps primitif, de l'acide carbonique et de l'aniline, sauf la carbanilido-γ-benzildioxime, qui, dans ces conditions, donne l'anhydride du γ-benzildioxime.

Ces expériences confirment celles de M. Victor Meyer et Auwers, en montrant que toutes les oximes du benzile ont sans doute la même structure chimique.

Quant aux benzaldoximes pour lesquelles M. Beckmann propose les deux formules

$$C^6H^5\text{-}CH{=}AzOH,$$



$$C^6H^5\text{-}CH\!\left<\begin{matrix}AzH\\ |\\ O\end{matrix}\right.$$

et qui auraient par suite une structure chimique différente, elles se comportent, d'après l'auteur, comme si elles avaient la même constitution, car sous l'influence du temps seul la carbanilido-isobenzaldoxime se transforme en son isomère.

Nous décrirons rapidement les corps obtenus dans ce travail.

*Carbanilidobenzaldoxime* $C^6H^5\text{-}CH{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5$ (cyanate de phényle et benzaldoxime); fond à 135-136°.

*Carbanilido-anisaldoxime* $C^6H^4\!<\!\begin{matrix}CH{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5\\ \underset{4}{OCH^3}\end{matrix}$ (cyanate de phényle et anisaldoxime); fond à 82°.

La salicylaldoxime fixe non pas 1, mais 2 molécules de cyanate de phényle, en donnant la *dicarbanilidosalicylaldoxime* $C^6H^4\!<\!\begin{matrix}CH{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5\\ O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5\end{matrix}$, qui fond à 115°.

*Carbanilidofurfuraldoxime* $C^4H^3O\text{-}CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5$; fond à 138°.

*Carbanilido-acétoxime* $\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}\!>\!C{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5$; fond à 108°.

*Carbanilido-acétophénonoxime* $\begin{matrix}CH^3\\ C^6H^5\end{matrix}\!>\!C{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5$; fond à 176°.

*Carbanilidocarvoxime* $C^{10}H^{14}{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5$; fond à 130°.

*Carbanilido-isocarvoxime* $C^{10}H^{14}{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5$; fond à 150°.

*Carbanilidocamphoroxime* $C^{10}H^{16}{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5$; fond à 94°.

Chauffée à 120-130°, cette combinaison se dédouble en acide carbonique, diphénylurée et *nitrile campholénique* $C^9H^{15}.CAz$.

*Carbanilidoquinonoxime* $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\ Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5\end{matrix}\right.$; fond à 160°.

*Carbanilidothymoquinonoxime* $C^{10}H^{12}\left\{\begin{array}{l}O\\ Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^{6}H^{5}\end{array}\right.$; fond à 131-132°.

*Carbanilido-α-naphtoquinonoxime* $C^{10}H^{6}\left\{\begin{array}{l}O\ \alpha\\ Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^{6}H^{5}\ \alpha\end{array}\right.$; fond à 170°.

*Carbanilido-β-naphtoquinone-β-oxime*

$$C^{10}H^{6}\left\{\begin{array}{l}O\alpha\\ Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^{6}H^{5}\beta\end{array}\right.$$

fond à 119-120°.

*Carbanilido-β-naphtoquinone-α-oxime*

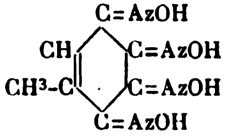
$$C^{10}H^{6}\left\{\begin{array}{l}O\beta\\ Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^{6}H^{5}\alpha\end{array}\right.$$

fond à 126-128°.

La *β-naphtoquinonedioxime* ne se combine pas au cyanate de phényle, mais elle perd de l'eau en donnant son anhydride interne : $C^{10}H^{6}\left\{\begin{array}{l}Az\\ Az\end{array}\right.\!\!>O$ fumant à 78°; il se forme en même temps de la carbanilide.

Il est probable que l'éther carbanilidé a d'abord pris naissance et qu'il s'est ensuite décomposé.

Le même phénomène se passe avec la *toluidiquinoyltétroxime*



qui fournit son anhydride

$$CH^{3}\text{-}C^{6}H\left\{\begin{array}{l}Az\\ Az\end{array}\!\!>O\\ \begin{array}{l}Az\\ Az\end{array}\!\!>O\end{array}\right..$$

L'*isonitrosométhylbutylcétone* donne un dérivé carbanilidé

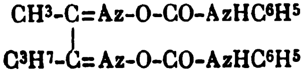
$$\begin{array}{l}CH^{3}\text{-}CO\\ C^{3}H^{7}\end{array}\!\!>C{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^{6}H^{5}$$

fondant à 92-93°, que l'hydroxylamine transforme en oxime

$$\begin{array}{l}CH^{3}\text{-}C{=}AzOH\\ \quad\ \ |\\ C^{3}H^{7}\text{-}C{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^{6}H^{5}\end{array}$$

fondant à 129-131°.

D'un autre côté la *méthylpropylglyoxime* $\begin{array}{l}CH^{3}\text{-}C{=}AzOH\\ \quad\ \ |\\ C^{3}H^{7}\text{-}C{=}AzOH\end{array}$ fixe 2 molécules de cyanate de phényle en donnant la *dicarbanilidométhylpropylglyoxime*



$$\begin{array}{l}\mathrm{CH^3\text{-}C{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5} \\ \qquad | \\ \mathrm{C^3H^7\text{-}C{=}Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5}\end{array}$$

fusible à 164-170°.

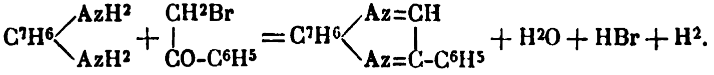
La *carbanilido-α-benzilmonoxime* fond à 144°; les isomères γ, à 143°; ce dérivé cristallise avec 1/2 molécule de benzine qu'il ne perd pas dans le vide.

La *carbanilido-α-benzildioxime* fond à 180°; l'isomère β, à 187°; l'isomère γ, à 175°.

Enfin la *carbanilido-isobenzaldoxime* fond à 94°. La soude étendue la transforme en aniline, acide carbonique et isobenzaldoxime.

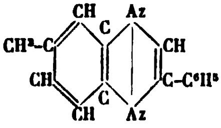
L. BV.

**Sur la constitution de la quinoxaline provenant de la bromacétophénone et de l'orthocrésylènediamine; E. LELLMANN** et **A. DONNER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 166). — L'orthocrésylènediamine et la bromacétophénone réagissent l'une sur l'autre suivant l'équation

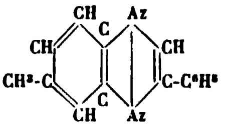


$$\mathrm{C^7H^6}\Big\langle\begin{array}{l}\mathrm{AzH^2}\\ \mathrm{AzH^2}\end{array} + \begin{array}{l}\mathrm{CH^2Br}\\ |\\ \mathrm{CO\text{-}C^6H^5}\end{array} = \mathrm{C^7H^6}\Big\langle\begin{array}{l}\mathrm{Az{=}CH}\\ \quad\; |\\ \mathrm{Az{=}C\text{-}C^6H^5}\end{array} + \mathrm{H^2O} + \mathrm{HBr} + \mathrm{H^2}.$$

Mais dans cette réaction il se forme deux isomères correspondant aux deux formules

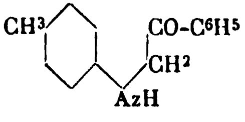


et



qui fondent à 136° et 79°. Il s'agit de déterminer la formule de l'un d'eux, celle du second sera connue pour élimination.

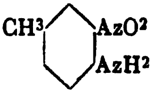
*Phénacylparatoluidine*



Cette substance se forme dans l'action de la paratoluidine sur la bromacétophénone. Elle fond à 134°.

En même temps que cette base prend naissance, il se forme la diphénacylparatoluidine $\mathrm{CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}Az(CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5)^2}$, qui fond à 255°.

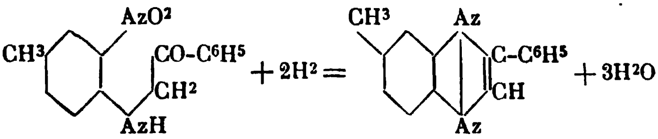
La *phénacylparatoluidine* peut aisément être transformée en dérivé nitré. Il suffit de la dissoudre dans trente fois son poids d'acide nitrique à 22 0/0. Elle fond à 163-165° et est identique à la *phénacylmétanitroparatoluidine* qui se forme quand on traite la métanitroparatoluidine



par la bromacétophénone.

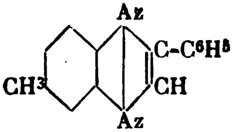
Si l'on nitre la phénacylparatoluidine avec de l'acide à 65 0/0, on obtient un dérivé dinitré fondant à 156°.

La *phénacylmétanitroparatoluidine* se réduit aisément par le chlorure stanneux; on obtient immédiatement la *phényltoluquinoxaline*, fondant à 79°



Fond à 79°.

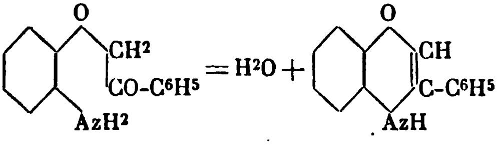
Il en résulte que la phényltoluquinoxaline fondant à 136° est



L. BV.

**Sur la phéno-α-phénylpazoxine ; E. LELLMANN et A. DONNER** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 172). — *Phénacylorthonitrophénol* $\mathrm{Az}\underset{1}{\mathrm{O}}^2\text{-}\mathrm{C}^6\mathrm{H}^4\text{-}\underset{2}{\mathrm{O}}\text{-}\mathrm{CH}^2\text{-}\mathrm{CO}\text{-}\mathrm{C}^6\mathrm{H}^5$. Cet éther prend naissance quand on chauffe l'orthonitrophénate de potassium avec le bromure de phénacyle. Il fond à 118°.

La réduction de cette substance fournit un dérivé amidé, qui perd de l'eau en donnant un corps qui, d'après la nomenclature de Widman, sera la *phéno-α-phénylpazoxine*



Cette substance fond à 102-103°. C'est une base faible que l'eau précipite de ses solutions dans les acides concentrés. Elle se décompose en partie à la distillation. L. BV.

**Sur la triphénodioxazine, produit d'oxydation de l'orthoamidophénol ; P. SEIDEL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 182). — On dissout le *chlorhydrate d'orthoamidophénol* dans 30 à 40 fois son poids d'eau et l'on fait bouillir la solution au réfrigérant ascendant en la faisant traverser par un courant d'air rapide. Au bout de quelques heures, il se forme un précipité brun rouge qui passe au noir à la fin de l'oxydation. Le seul moyen de purifier cette matière colorante qui se dépose est la sublimation. On obtient en opérant avec soin de 40 à 66 0/0 de la substance à l'état de pureté.

Cette matière colorante est tout à fait insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone, le sulfure de carbone, la pyridine, la benzine. Elle se dissout un peu à l'ébullition dans le xylène 1/1000, la nitrobenzine 1/100, l'aniline et la naphtaline. Elle se sépare de ces dissolvants en cristaux d'un rouge foncé. Elle commence à se sublimer vers 250° et donne vers 300° des vapeurs d'un beau vert.

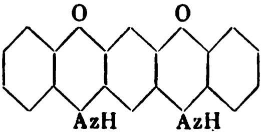
Elle se forme d'après l'équation :

$$3C^6H^4{<}^{AzH^2.HCl}_{OH} + 3O = C^{18}H^{10}Az^2O^2 + AzH^4Cl + 2HCl + 4H^2O.$$

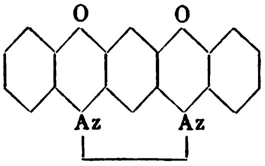
Cette substance est une base faible donnant un dichlorhydrate décomposable par l'eau.

La réduction la transforme en un leuco-dérivé $C^{18}H^{12}Az^2O^2$. Cette réduction peut se faire au moyen de la phénylhydrazine. Cette dernière est alors décomposée en benzine, azote et hydrogène qui se fixe sur la matière colorante. Chauffée, la leucobase se dissocie vers 250° en hydrogène et la matière colorante. Elle donne avec l'anhydride acétique un dérivé diacétylé, qui fond à 295°.

L'auteur propose pour la leucobase et la matière colorante les deux formules de constitution :



Leucobase.



Triphénodioxazine.

L. BV.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 31.8.90.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

### N° 88. — Sur les chaleurs de formation et de combustion de divers principes azotés, dérivés des matières albuminoïdes; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

La chaleur animale est produite par les métamorphoses et par l'oxydation des matières alimentaires, et spécialement des trois groupes fondamentaux: corps gras, hydrates de carbone et composés albuminoïdes. Pour en définir l'origne et le développement il est donc nécessaire de connaître la chaleur dégagée par chacune de ces métamorphoses en particulier, chaleur qui se déduit ellemême, suivant les principes de la Thermochimie, de la connaissance des chaleurs de combustion et de formation des divers principes contenus dans les aliments et dans l'économie humaine (1). C'est dire assez quelle importance présente la détermination de ces chaleurs de combustion.

Les nouvelles méthodes employées à cet effet par M. Berthelot, et spécialement l'emploi de la bombe calorimétrique, ont permis de l'aborder d'une façon générale, et pour des corps qui échappaient pour la plupart, en raison de leur fixité et de leur difficile inflammabilité, aux méthodes fondées sur l'emploi de l'oxygène libre. Celui du chlorate de potasse, à l'aide duquel on avait essayé de tourner la difficulté, n'a fourni que des résultats trop incertains pour pouvoir servir de base à des déductions exactes.

Au contraire, l'oxygène, comprimé à 25 atmosphères dans les nouveaux appareils, ne souffre aucune exception et donne lieu aux mesures les plus précises. Dès à présent, les chaleurs de formation et de combustion des divers composés organiques et en particulier celles des hydrates de carbone et des principaux corps gras ont été ainsi déterminées par M. Berthelot et, d'après les indications de son laboratoire, par MM. Ogier, Vieille, Louguinine, Recoura,

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. 1, p. 89.

Petit, Matignon, Ossipoff, Stohmann (1), etc. Il ne restait plus qu'à comprendre dans les mêmes recherches les principes albuminoïdes et leurs principaux dérivés. C'est ce que nous avons fait cet hiver, et nous allons publier nos résultats.

Voici les résultats de nos expériences :

*Glycollamine* $C^4H^5AzO^4 = 75^{gr}$.

$$C^4H^5AzO^4 + O^9 = 2C^2O^4 + 5HO + Az \ldots\ldots\ldots\ldots \left\{\begin{array}{l} \overset{\text{Cal}}{+235{,}0} \text{ à v. c.} \\ +234{,}9 \text{ à p. c.} \end{array}\right.$$

$C^4$ (diam.) $+ H^5 + Az + O^4 = O^4H^5AzO^4$ cristallisé .... $+126{,}2$

*Alanine* $C^6H^7AzO^4 = 89^{gr}$.

$$C^6H^7AzO^4 + O^{15} = 3C^2O^4 + 7HO + Az \ldots\ldots\ldots\ldots \left\{\begin{array}{l} \overset{\text{Cal}}{+389{,}0} \text{ à v. c.} \\ +389{,}2 \text{ à p. c.} \end{array}\right.$$

$C^6$ (diam.) $+ H^5 + Az + O^4 = C^6H^7AzO^4$ .............. $+135{,}2$

La différence entre les chaleurs de combustion de l'alanine et de la glycollamine $= + 154^{Cal}{,}3$ ; ce qui est conforme à la règle générale donnée autrefois par l'un de nous.

*Leucine.*

$$C^{12}H^{13}AzO^4 + O^{33} = 6C^2O^4 + 13HO + Az \ldots\ldots\ldots\ldots \left\{\begin{array}{l} \overset{\text{Cal}}{+854{,}9} \text{ à v. c.} \\ +855{,}9 \text{ à p. c.} \end{array}\right.$$

$C^{12} + H^{13} + Az + O^4 = C^{12}H^{13}AzO^4$ .................. $+155{,}4$

Différence entre les chaleurs de combustion de la leucine et de l'alanine $+ 155^{Cal}{,}6 \times 3$,

*Asparagine* $C^8H^8Az^2O^6 = 132^{gr}$.

$$C^8H^8Az^2O^6 + O^{18} = 4C^2O^4 + 10HO + Az^2 \ldots\ldots\ldots\ldots \left\{\begin{array}{l} \overset{\text{Cal}}{+448{,}4} \text{ à v. c.} \\ +448{,}1 \text{ à p. c.} \end{array}\right.$$

$C^8 + H^8 + Az^2 + O^6 = C^8H^8Az^2O^6$ .................. $+205{,}1$

Chaleur de dissolution dans l'eau, à 14° ....... $\overset{\text{Cal}}{-6{,}57}$ hydrate

— — ........ $-5{,}88$ corps anhydre

Réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur cette dissolution. $+1^{Cal}{,}8$

*Acide aspartique* $C^8H^7AzO^8 = 133^{gr}$.

$$C^8H^7AzO^8 + O^{15} = 4C^2O^4 + 7HO + Az \ldots\ldots\ldots\ldots \left\{\begin{array}{l} \overset{\text{Cal}}{+387{,}2} \text{ à v. c.} \\ +386{,}8 \text{ à p. c.} \end{array}\right.$$

$C^8 + H^7 + Az + O^8 = C^8H^7AzO^8$ .................... $+231{,}9$

---

(1) M. Stohmann, avec un zèle scientifique qui l'honore, est venu à Paris étudier la bombe calorimétrique et l'a employée dans ses nouvelles déterminations.

La transformation de l'acide aspartique en asparagine :

$$C^8H^7AzO^8 + AzH^3 \text{ (gaz)} = C^8H^8Az^2O^6 + H^2O^2 \text{ (solide)},$$

dégagerait : $+ 31^{Cal},4$.

*Tyrosine* $C^{18}H^{11}AzO^6 = 181^{gr}$.

| | Cal |
|---|---|
| $C^{18}H^{11}AzO^6 + O^{41} = 9C^2O^4 + 11HO + Az$ | +1070,8 à v. c.<br>+1071,2 à p. c. |
| $C^{18} + H^{11} + Az + O^6 = C^{18}H^{11}AzO^6$ | + 156,4 |

*Acide hippurique* $C^{18}H^9AzO^6 = 179^{gr}$.

| | Cal |
|---|---|
| $C^{18}H^9AzO^6 + O^{39} = 9C^2O^4 + 9HO + Az$ | +1013,0 à v. c.<br>+1012,9 à p. c. |
| $C^{18} + H^9 + Az + O^6 = C^{18}H^9AzO^6$ | + 145,6 |

La réaction génératrice au moyen de l'acide benzoïque et de la glycollamine $C^{14}H^6O^4 + C^4H^5AzO^4 = C^{18}H^9AzO^4 + H^2O^2$, tous corps solides, absorberait : $- 15^{Cal},0$.

En résumé, voici les chaleurs de formation, depuis les éléments carbone-diamant, hydrogène, oxygène et azote gazeux.

| | | | Cal |
|---|---|---|---|
| Urée | $C^2H^4Az^2O^2$ | solide | + 80,8 |
| | | dissoute | + 77,2 |
| Acide urique (Matignon) | $C^{10}H^4Az^4O^6$ | | +148,1 |
| *Glycollamine* | $C^6H^5AzO^4$ | solide | +126,2 |
| | | dissoute | +122,6 |
| Acide hippurique | $C^{18}H^9AzO^6$ | | +146,3 |
| Tyrosine | $C^{18}H^{11}AzO^6$ | | +156,4 |
| Alanine | $C^6H^7AzO^4$ | | +135,2 |
| Leucine | $C^{12}H^{13}AzO^4$ | | +158,4 |
| Asparagine | $C^8H^8Az^2O^6$ | solide | +205,1 |
| | | dissoute | +199,7 |
| Acide aspartique | $C^8H^7AzO^8$ | | +231,9 |

La chaleur totale de combustion de ces divers principes surpasse d'ordinaire, l'urée et la leucine exceptées, celle qui serait calculée d'après l'hypothèse que l'hydrogène, séparé à l'état d'eau, ne dégage point de chaleur et que le carbone en dégage autant que s'il était libre (calcul de Dulong).

Voici encore la chaleur dégagée par la combustion des composés précédents, tant pour les corps isolés que pour les corps dissous ; en supposant que tout leur azote soit éliminé à l'état d'urée, la chaleur de dissolution de ce corps compensant approximativement celle du principe brûlé, et l'acide carbonique supposé dissous, condition qui est à peu près celle des combustions opérées dans l'organisation animale.

| | TOUS CORPS séparés de l'eau. | TOUS CORPS dissous. | COMBUSTION totale (1). | DÉFICIT (2) — TOUS CORPS séparés de l'eau. | DÉFICIT — TOUS CORPS dissous. |
|---|---|---|---|---|---|
| Glycollamine ......... | +159,2 | +167,3 | 234,9 | 75,7 | 78,5 |
| Alanine ............. | +313,5 | +327,5 | 389,2 | 75,7 | 78,5 |
| Leucine ............. | +780,4 | +811,2 | 355,9 | 75,7 | 78,5 |
| Tyrosine ............ | +995,5 | +942,6 | 1071,2 | 75,7 | 78,5 |
| Asparagine .......... | +296,6 | +314,4 | 448,1 | 151,5 | 156,1 |
| Acide aspartique ..... | +311,1 | +330,7 | 386,8 | 75,7 | 78,5 |
| Acide hippurique ..... | +937,2 | +982,8 | 1012,9 | 75,7 | 78,5 |
| Acide urique ......... | +158,4 | +175,8 | 461,4 | 303,0 | 314,2 |

(1) Ce chiffre répond à l'acide carbonique gazeux.

(2) Ce chiffre suppose les corps séparés de l'eau, et l'acide carbonique gazeux. Si l'acide carbonique était dissous, comme dans l'économie, le déficit serait accru de la chaleur de dissolution d'un équivalent d'acide carbonique : soit de 2,8 pour chaque équivalent d'azote (14 gr.); c'est ce qu'indique la colonne suivante.

Ce procédé de transformation répond chez l'homme à plus des quatre cinquièmes de l'azote éliminé.

On voit que la chaleur ainsi dégagée est inférieure à la chaleur d'une combustion totale, de quantités considérables, qui s'élèvent au tiers pour la glycollamine et l'asparagine; au treizième seulement pour l'acide hippurique et la tyrosine; mais qui montent jusqu'aux deux tiers pour des corps très azotés, tels que l'acide urique.

On voit par là à quel point étaient imparfaits les anciens procédés employés pour calculer la chaleur animale, et combien l'urée joue un rôle important dans cette évaluation; car elle constitue la forme d'élimination pour 80 ou 85 centièmes de l'azote éliminé par l'économie humaine.

La déperdition est plus forte encore pour les 15 ou 20 centièmes d'azote éliminés sous d'autres formes, tels que l'acide urique ou l'acide hippurique. Il y aurait un déficit thermique très considérable pour les herbivores, si, par compensation, une portion de l'azote n'était pas éliminée chez eux, comme il est probable, à l'état libre dans l'intestin : point qui n'est pas d'ailleurs entièrement éclairci. En tout cas, le déficit correspondant à l'acide urique est déjà notable et il rend compte, jusqu'à un certain point, de l'influence d'un excès d'alimentation pour former les produits de combustion incomplète, et des perturbations physiologiques et pathologiques si caractérisées qui en accompagnent l'apparition.

### N° 89. — Chaleur de formation de quelques amides; par MM. BERTHELOT et FOGH.

Ces expériences ont eu pour objet de compléter l'étude des données relatives à la chaleur animale et à la théorie des amides.

*Acétamide* $C^4H^5AzO^2 = 59^{gr}$.

| | Cal |
|---|---|
| Chaleur de combustion pour 1 molécule (3 dét.)...... | +288,0 à v. c.<br>+288,1 à p. c. |
| Chaleur de formation par les éléments (C diam.)...... | + 72,9 |
| Chaleur de dissolution à 14°........................ | — 1,85 |

On en conclut pour les équations génératrices :

| | Cal |
|---|---|
| $C^4H^4O^4$ crist. + $AzH^3$ gaz = $C^4H^5AzO^2$ solide + $H^2O^2$ gaz........ | +0,9 |
| $C^4H^4O^4.AzH^3$ crist. = $C^4H^5AzO^2$ crist. + $H^2O^2$ crist............. | —5,9 |

L'amide est formé avec absorption de chaleur depuis le sel ammoniacal, conformément à ce que l'un de nous a déjà constaté pour l'oxamide et pour les nitriles. A partir de l'acide et de l'ammoniaque, le phénomène thermique est à peu près nul.

*Propionamide* $C^6H^7AzO^2 = 73^{gr}$.

| | Cal |
|---|---|
| Chaleur de combustion pour 1 molécule (3 dét.)...... | +435,6 à v. c.<br>+436,0 à p. c. |
| Chaleur de formation par les éléments............... | + 88,4 |
| Chaleur de dissolution à 14°,5...................... | — 0,97 |

*Benzamide* $C^{14}H^7AzO^2 = 122^{gr}$.

| | Cal |
|---|---|
| Chaleur de combustion pour 1 molécule (3 dét.)... .. | +851,9 à v. c.<br>+852,3 à p. c. |
| Chaleur de formation par les éléments............... | + 49,3 |

d'où

| | Cal |
|---|---|
| $C^{14}H^6O^4$ crist. + $AzH^3$ gaz = $C^{14}H^7AzO^2$ crist. + $H^2O^2$ gaz...... | —0,5 |
| $C^{14}H^6O^4.AzH^3$ crist. = $C^{14}H^7AzO^2$ crist. + $H^2O^2$ crist........... | —5,1 |

*Succinimide* $C^8H^5AzO^4 = 99^{gr}$.

| | Cal |
|---|---|
| Chaleur de combustion pour 1 molécule............. | +439,3 à v. c.<br>+439,2 à p. c. |
| Chaleur de formation par les éléments............... | +110,5 |

$C^8H^6O^8$ crist. + $AzH^3$ gaz = $C^8H^5AzO^4$ crist + $2H^2O^2$ gaz.... —$23^{Cal}$,1

On voit par là que la formation des amides est une décomposition ordinaire, accompagnée d'ailleurs par une dissociation, c'est-à-dire par des phénomènes d'équilibre. Elle est exactement parallèle sous ce rapport avec la formation des éthers. Ceux-ci, en effet sont produits aussi avec absorption de chaleur; mais leur formation est souvent, sinon même toujours, précédée par celle d'une simple combinaison d'acide et d'alcool, analogue à un sel ammoniacal, et produite de même par simple addition et avec un faible dégagement de chaleur : c'est la dissociation de cette combinaison avec élimination d'eau, qui forme les éthers; de même que la dissociation des sels ammoniacaux forme les amides. Les lois des deux formations sont les mêmes et les éthers, aussi bien que les amides, sont plus stables que les composés dont ils dérivent.

*Acétanilide* $C^{16}H^9AzO^2$.

| | Cal |
|---|---|
| Chaleur de combustion moléculaire (2 dét.)......... | +1016,1 à v. c.<br>+1016,8 à p. c. |
| Chaleur de formation par les éléments.............. | + 52,1 |

$C^4H^4O^4$ crist. + $C^{12}H^7Az$ gaz = $C^{16}H^9AzO^2$ crist. + $H^2O^2$ gaz. $+13^{\text{Cal}},9$

*Benzanilide* $C^{26}H^{11}AzO^2$.

| | Cal |
|---|---|
| Chaleur de combustion moléculaire (2 dét.)......... | +1582,2 à v. c.<br>+1583,7 à p. c. |
| Chaleur de formation par les éléments.............. | + 22,1 |

$C^{14}H^6O^4$ crist. + $C^{12}H^7Az$ gaz = $C^{26}H^{11}AzO^2$ crist. + $H^2O^2$ gaz. $+7^{\text{Cal}},1$

En résumé, la formation des anilides depuis l'acide solide et la base gazeuse dégage donc plus de chaleur que celle des amides correspondants : circonstance corrélative d'une plus grande stabilité opposée à l'action décomposante de l'eau. Cette stabilité plus marquée résulte aussi d'une autre cause agissant dans le même sens, je veux dire la faible chaleur de formation des sels d'aniline: celle-ci tend dès lors à se régénérer plus péniblement que l'ammoniaque, parce que la formation des sels d'ammoniaque dégage plus de chaleur.

## **N° 90. — Chaleur de combustion des principaux composés azotés contenus dans les êtres vivants, et son rôle dans la production de la chaleur animale; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.**

Les principes azotés forment la masse dominante des tissus animaux et ils jouent dans le développement des végétaux un rôle essentiel. Leur importance en chimie physiologique, et spécialement pour la production de la chaleur animale ne saurait être exagérée: c'est ce qui nous a engagés à en mesurer la chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique. L'opération est prompte, facile, précise, comme d'ordinaire. Mais la comparaison des résultats demande quelque précaution, parce qu'elle ne saurait être rapportée à des formules certaines, celles des matières albuminoïdes étant fort élevées et fort controversées. De là la nécessité de s'en tenir aux mesures relatives à l'unité de poids, sans remonter jusqu'à des poids moléculaires incertains, nécessité d'autant plus imposée qu'il s'agit de principes fixes et incristallisables, et dont la pureté absolue ne saurait être garantie au même degré que celle des corps définis volatils ou cristallisés. Il y a plus : l'état d'hydratation et par suite la richesse même en carbone et autres éléments varie de plusieurs centièmes, suivant la température à laquelle les albuminoïdes ont été desséchés. C'est pourquoi nous avons cru utile de rapporter toutes nos chaleurs de combustion, non seulement à 1 gramme de matière, mais aussi à un gramme de carbone, la proportion de cet élément donnant lieu à des comparaisons plus assurées.

L'emploi des chaleurs de combustion dans le calcul de la chaleur animale est subordonné à la nature des produits éliminés et spécialement à la forme sous laquelle l'azote est rejeté au dehors ; nous avons donné le calcul pour le cas le plus général, celui où l'azote part sous forme d'urée, en rapportant comme ci-dessus les résultats tant à l'unité de poids de la matière qu'à l'unité de poids du carbone qu'il renferme.

Le tableau suivant résume nos résultats :

| NOM DE LA MATIÈRE | CHALEUR DE COMBUSTION | | POUR 1 GRAMME carbone de la matière, l'azote étant éliminé sous forme d'urée. |
|---|---|---|---|
| | Pour 1 gramme matière. | Pour 1 gramme carbone de la matière. | |
| Albumine | 5690 | 10991 | 9381 |
| Fibrine du sang | 5532 | 10820 | 8970 |
| Chair musculaire (dégraissée) | 5731 | 10671 | 8841 |
| Hémoglobine | 5919 | 10617 | 8902 |
| Caséine | 5629 | 11080 | 9580 |
| Osséine | 5414 | 10806 | 8976 |
| Chondrine | 5346 | 10544 | 8924 |
| Vitelline | 5784,1 | 11166 | 8596 |
| Jaune d'œuf | 8124,2 | 12052 | 11632 |
| Fibrine végétale | 5836,5 | 10807 | 9047 |
| Gluten brut | 5994,8 | 10878 | 9338 |
| Colle de poisson | 5242 | 10800 | 8640 |
| Fibroïne | 5097 | 10599 | 8479 |
| Laine | 1567,3 | 11099 | 9009 |
| Chitine | 4655,5 | 9943 | 9043 |
| Tunicine | 4163,2 | 9014 | 8791 |

La valeur moyenne de la chaleur de combustion pour les *corps albuminoïdes* susceptibles de jouer un rôle alimentaire, tels que l'albumine, la fibrine du sang, l'hémoglobine, la chair musculaire, la caséine, l'osséine, la vitelline, la fibrine végétale, est, pour 1 gramme de matière, 5691 calories, et pour un poids de ces substances contenant 1 gramme de carbone, 10870 calories, valeurs moyennes, qui peuvent être adoptées pour les principes albuminoïdes en général.

La déperdition de chaleur due à l'élimination de l'azote sous forme d'urée s'élève en moyenne à 16 centièmes, ou à un sixième environ de la chaleur de combustion totale de ces diverses substances.

Envisageons maintenant la chaleur de combustion moyenne des hydrates de carbone et des corps gras. D'après les déterminations de MM. Berthelot et Vieille, elle s'élève à 682 calories pour les poids moléculaires des hydrates de carbone qui renferment 12 équivalents (6 atomes) de carbone : ce qui fait pour le poids de ces matières renfermant 1 gramme de carbone, 9470 calories. Ce chiffre rapporté à l'unité des poids des aliments, varie nécessairement en raison de l'état d'hydratation diverse des hydrates de carbone, selon qu'ils sont introduits à l'état de fécule, de sucre de cannes, de glucose, etc., et dont il est nécessaire de tenir compte dans les calculs ; cet état d'hydratation inégal ne modifie d'ailleurs que dans une faible proportion la chaleur de combustion d'un poids donné de carbone dans les hydrates : on remarquera qu'il surpasse d'un cinquième environ la chaleur de combustion du carbone élémentaire. J'ai déjà insisté sur cet excédent thermique, qui répond à une réserve d'énergie remarquable.

Venons aux *corps gras* proprement dits. Leurs chaleurs de combustion sont comprises, d'après les déterminations connues, entre 12200 calories et 12500 calories environ par gramme de carbone contenu dans le principe hydrocarboné. Ce sont nécessairement les plus fortes, puisqu'il s'agit de corps ne renfermant que peu d'oxygène déjà combiné ou susceptible de compenser en tout ou partie l'influence calorifique de l'hydrogène. La valeur calorimétrique des corps gras est donc maximum ; mais ils absorbent la dose la plus forte d'oxygène.

Ainsi les trois nombres : 12400 calories pour les corps gras, 10870 calories pour les albuminoïdes, 9470 calories pour les hydrates de carbone représentent le pouvoir calorifique respectif des poids de ces diverses matières contenant 1 gramme de carbone. Si l'on rapportait ce pouvoir à 1 gramme des principes eux-mêmes supposés privés de l'eau qu'il perdent vers 120°, on aurait à peu près 9400 calories pour les corps gras, 5700 pour les albuminoïdes, 4200 pour les hydrates de carbone (fécule et congénères). Mais parmi ces nombres, ceux qui concernent les albuminoïdes sont trop forts d'un sixième, lorsqu'on les envisage comme producteurs de chaleur animale (en raison de la production de l'urée), tandis que les quantités relatives aux hydrates de carbone et aux corps gras s'appliquent intégralement à la génération de la chaleur.

Ces données sont vérifiables pour un organisme en pleine activité qui consomme ses aliments, les brûle complètement (l'urée exceptée) et se retrouve chaque jour et après une série de jours dans un état identique à celui qu'il présentait à l'origine.

Mais il en serait autrement pour un organisme malade, ou affaibli, et qui ne brûlerait pas complètement les matières introduites du dehors. Les troubles qui en résultent peuvent être soit spéciaux, soit généraux, comme il arrive pour les organismes qui n'ont plus, faute d'un exercice musculaire et d'une active respiration suffisante, la propriété de brûler suffisamment les corps gras : ceux-ci se déposent alors de tous côtés et encombrent l'organisme sous forme adipeuse, les tissus musculaires en particulier; les aliments qui possèdent la puissance calorifique la plus considérable sont ceux qui cessent les premiers de fournir leur énergie à un organisme affaibli.

Un déficit thermique considérable se produit également lorsque l'organisme élimine des hydrates de carbone, parce qu'elle ne possède plus à un degré suffisant les agents capables de détruire les hydrates introduits par l'alimentation et ceux qu'elle fabrique elle-même dans le tissu hépatique. De là une diminution dans la production de la chaleur animale, diminution qui paraît liée, plus que la précédente, à un état pathologique d'organes spéciaux.

Ces observations s'appliquent également, pour une part au moins, à la combustion incomplète des principes azotés, introduits en trop grande abondance par une alimentation excessive, dans un organisme affaibli; ils ne se brûlent plus complètement dans l'ensemble de l'économie. L'insuffisance fonctionnelle des organes qui procèdent à l'élaboration finale, celle des reins en particulier, concour à en permettre l'élimination sous forme d'albumine non oxydée dans les cas les plus graves, ou tout au moins sous forme de produits incomplètement brûlés, tels que l'acide urique ; produits dont la diffusion dans l'organisme développe de graves perturbations. Ces perturbations coïncident avec une diminution dans la puissance génératrice de chaleur de l'organisme, rendu de plus en plus sensible aux influences extérieures de refroidissement. Par le seul fait que l'économie a produit une dose de chaleur insuffisante, elle devient de moins en moins apte à fonctionner ultérieurement, en vertu de ces enchaînements vicieux si fréquents dans la mécanique ordinaire, aussi bien que dans la mécanique animale.

Les données nouvelles exposées dans ce travail, relativement à la chaleur animale, comportent beaucoup d'autres applications ; mais il suffira des indications précédentes pour donner une première idée du rôle véritable des divers groupes de matières alimentaires, au point de vue de la chaleur animale et de la physiologie.

### N° 91. — Sur la réduction des sulfates alcalins par l'hydrogène et par le charbon; par M. BERTHELOT.

Les équations chimiques, telles qu'elles sont présentées dans les cours et les traités généraux, se bornent à exprimer la plupart du temps la transformation finale d'un système et ses produits les plus intéressants ; mais elles ne traduisent que d'une manière éloignée l'action véritable et la suite réelle des mécanismes en vertu desquels celle-ci s'accomplit. J'en ai déjà fourni bien des exemples, et je vais en donner de nouvelles preuves, en analysant par expériences la réduction des sulfates alcalins par l'hydrogène et par le charbon, réduction qui joue, comme on sait, un rôle considérable dans la fabrication de la soude artificielle. Je commencerai par l'hydrogène, qui agit directement.

I. *Action de l'hydrogène sur les sulfates alcalins.* — On sait que l'hydrogène réduit vers le rouge les sulfates alcalins, avec formation de sulfure et d'eau ; ce que l'on exprime par la formule

$$SO^4K + 4H = KS + 4HO.$$

J'ai reconnu que cette formule n'est pas exacte ; car il se dégage toujours de l'hydrogène sulfuré en même temps que l'eau, et le produit final contient de l'alcali caustique.

La réaction véritable qui explique les phénomènes, leur développement initial et leurs phases successives, est la suivante :

$$2SO^4K + 8H = KO.HO + KS.HS + 6HO.$$

Cette réaction primitive, conformément aux principes généraux de la mécanique chimique, est exothermique.

La transformation du sulfate de soude par l'hydrogène s'opère de la même manière et dégage $+9^{Cal},3$.

La réaction de l'hydrogène sur les sulfates alcalins se développe à une température inférieure à celle du ramollissement du verre et voisine de 500°.

Mais à cette température, et sous l'influence des énergies calorifiques étrangères au système, le sulfhydrate de sulfure se dissocie, en partie, $KS.HS = KS + HS$, en absorbant $9^{Cal},5$ par molécule $KHS^2$ ; le dégagement du gaz sulfhydrique est activé par le courant de vapeur d'eau produite et d'hydrogène excédent, et il est facile à constater par les procédés ordinaires.

Une portion seulement de l'acide sulfhydrique produit par la dissociation se dégage ainsi ; une autre portion réagissant sur l'hydrate de potasse pour régénérer du sulfhydrate de sulfure, suivant une réaction connue

$$KO.HO + 2HS = KS + HS + 2HO,$$

avec dégagement de $+12^{Cal},8$.

Cette réaction tendrait à changer tout le métal alcalin en sulfure. Mais, d'autre part, le sulfure alcalin proprement dit est décomposé par la vapeur d'eau en reproduisant un hydrate alcalin et un sulfhydrate de sulfure, conformément à la réaction également connue

$$2KS + 2HO = KS.HS + KO.HO.$$

laquelle donne lieu à un dégagement de $+5^{Cal},8$.

Entre ces réactions diverses, il se produit un certain équilibre; déterminé, comme toujours, par la présence d'un composé dissocié, le sulfhydrate de sulfure, et réglé, suivant les principes généraux de la thermochimie, à la fois par la tendance de corps présents à réagir avec un dégagement de chaleur dû à leurs énergies intérieures, et par l'état de dissociation du sulfhydrate, qui absorbe la chaleur fournie par les énergies extérieures.

Cependant, le courant d'hydrogène entraîne à mesure l'eau produite et l'acide sulfhydrique résultant de la dissociation, jusqu'à ce que le sulfate alcalin soit entièrement décomposé et le sulfhydrate de sulfure complètement dissocié. A ce moment, le dégagement de la vapeur d'eau et de l'acide sulfhydrique cesse : c'est ce que montre l'expérience.

L'état final est un mélange de sulfure alcalin et d'hydrate de potasse, dont les proportions relatives dépendent des conditions qui ont présidé au contact plus ou moins prolongé de la vapeur d'eau et de l'acide sulfhydrique sur les matières.

Pour rendre compte de tous les phénomènes, il convient de dire encore quelques mots du polysulfure de potassium rouge que renferment les produits. Ce polysulfure résulte de la dissociation de l'acide sulfhydrique, lequel est décomposé en partie par la chaleur en soufre et hydrogène, dans les conditions des expériences. La formation du soufre libre est facile à constater; car il se condense en nature dans la partie supérieure des vases et à l'entrée des tubes par où se dégage la vapeur d'eau. Une portion de ce soufre est retenue par le sulfure de potassium, auquel il s'unit avec dégagement de chaleur (1), en formant un polysulfure. Le sulfure de potassium ayant une tension de vapeur sensible, dès le rouge sombre, il s'en sublime même quelque trace qui forme, en s'unissant à l'excès de soufre, un anneau rougeâtre à quelque distance au-dessus de la masse principale.

On voit quelles sont les circonstances des observations et le mécanisme des réactions développées pendant la décomposition des sulfates alcalins par l'hydrogène et comment celles-ci sont en conformité parfaite avec les théories thermochimiques.

II. *Action du charbon sur les sulfates alcalins.* — Pour concevoir cette réaction, il convient de parler d'abord de celle qu'exerce l'*oxyde de carbone;* car la première s'y ramène.

Entre l'oxyde de carbone, employé en excès, et le sulfate de potasse, la réaction est des plus simples : il se produit du sulfure de potassium et de l'acide carbonique

$$SO^4K + 4CO = KS + 4CO^2.$$

Cette réaction dégage une quantité de chaleur très notable, soit + 16,6.

Avec le sulfate de soude et l'oxyde de carbone, on a la même réaction, et elle dégage $+ 17^{Cal},6$.

Mais ces réactions ne se développent qu'à une température beaucoup plus élevée que celle de l'hydrogène et que je ne saurais évaluer au-dessous de 700 à 800°. Je n'ai pas réussi à les produire dans le verre, à cause de la fusion des vases, mais dans un tube de porcelaine.

Il en est de même de la *réaction du carbone sur les sulfates alcalins;* du moins lorsqu'on opère avec des matériaux parfaitement secs et avec du charbon lavé aux acides, puis privé d'hydrogène par une calcination énergique. Cette réaction ainsi exécutée n'a pas lieu dans des vases de verre : aucun indice de dégagement gazeux ni de formation de sulfure n'ayant pu y être saisi, soit avec le sulfate mêlé de charbon, soit avec ce mélange additionné de carbonate de chaux sec. La réaction ne se développe, avec le charbon purifié, qu'à une température plus élevée et dans les mêmes conditions qu'avec l'oxyde de carbone. Les produits sont d'ailleurs les mêmes ; c'est-à-dire que le charbon en présence des sulfates, s'il n'est pas en excès, développe surtout de l'acide carbonique, conformément aux observations de Unger et des autres chimistes. C'est ce qui arrive aussi avec l'oxyde de carbone: ce qui explique pourquoi ce dernier n'apparaît pas en grande quantité dans les gaz formés par l'action du charbon sur les sulfates alcalins.

---

(1) $+ 6^{Cal},2$ pour $S + KS^2$.

En résumé, la réaction du carbone pur sur les sulfates s'exerce précisément dans les mêmes conditions que celle de l'oxyde de carbone, ce qui autorise à penser qu'elle n'en est pas distincte. En fait, il existe toujours, au premier moment de la réduction, quelque peu d'oxyde de carbone dans le système, cette trace étant produite soit par l'oxygène de l'air contenu dans les vases, soit par l'oxygène combiné au charbon, sinon par celui que fournissent les oxydes et alcalis des vases. Or, la moindre trace d'oxyde de carbone suffit pour commencer la réaction et pour la propager, cet oxyde de carbone se multipliant indéfiniment par le cours même de la transformation : chaque équivalent d'oxyde de carbone mis en jeu produit, comme il vient d'être dit, 1 équivalent d'acide carbonique; celui-ci, en présence du charbon en excès, tend à produire 2 équivalents d'oxyde de carbone $CO^2 + C = 2CO$, suivant une réaction bien connue et dont le mécanisme se rattache à la dissociation (1), la chaleur absorbée étant empruntée aux énergies étrangères d'ordre calorifique. Ces 2 équivalents d'oxyde de carbone réagissent aussitôt sur le sulfate alcalin pour reproduire 2 équivalents d'acide carbonique, qui donnent 4 équivalents d'oxyde de carbone, et ainsi de suite.

La réaction $SO^4K + 2C = KS + 2CO^2$ exprime donc uniquement l'état final, mais non l'origine et la suite de la transformation, laquelle se rattache à l'oxyde de carbone et est en réalité :

$$SO^4K + 4CO = KS + 4CO^2.$$

Le carbone n'exerce pas dans la réduction des sulfates d'action directe, pas plus que ne le fait en général, en chimie, cet élément polymérisé. Pour réagir d'une façon régulière sur les sulfates alcalins, aussi bien que sur les oxydes métalliques, il faut que le carbone perde d'abord son état de condensation exceptionnel, en revenant à l'état de composé normal, renfermant un seul atome de carbone, tel que l'oxyde de carbone, à partir duquel les réactions se développent avec la même netteté typique qu'avec l'hydrogène.

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. 2, p. 453.

### N° 92. — **Recherches thermiques sur les états allotropiques de l'arsenic**; par MM. **BERTHELOT** et **ENGEL.**

Nous avons entrepris de comparer, au point de vue thermochimique, l'arsenic amorphe avec l'arsenic cristallisé. L'arsenic amorphe a été préparé en réduisant l'acide arsénieux par l'acide hypophosphoreux; on l'a lavé convenablement, puis desséché dans le vide, à froid. L'arsenic métallique a été réduit en poudre fine et lavé de même, pour le débarrasser d'acide arsénieux. Les deux variétés d'arsenic ont été traitées comparativement par un excès de brome, en présence de l'eau, dans le calorimètre. La réaction est la suivante :

$$\text{As} + \text{Br}^5 \text{ liquide} + 5\text{HO} + \text{eau} = \text{AsO}^5 \text{ étendu} + 5\text{HBr étendu}.$$

Elle a dégagé, vers 7°, pour As = 75 grammes :

| | Cal |
|---|---|
| Arsenic cristallisé........................ | +83,0 |
| Arsenic amorphe........................ | +84,1 |

Ces nombres ne s'écartent guère. Ils montrent que les deux variétés d'arsenic dégagent des quantités de chaleur presque identiques, en formant une même combinaison. L'écart observé est trop faible même pour être garanti avec certitude, en raison de la présence, difficile à éviter, de petites quantités d'acide arsénieux.

Ces relations sont du même ordre de grandeur que celles qui existent entre les graphites (1) et le diamant (chaleurs de combustion respectives : 94,8 et 94,3) et entre le soufre cristallisé et le soufre amorphe (2), dont la transformation réciproque donne lieu à un phénomène thermique nul vers 18°.

### N° 93. — **Sur la chaleur de formation et sur les réactions de l'hydroxylamine ou oxyammoniaque**; par MM. **BERTHELOT** et **ANDRÉ.**

L'hydroxylamine ou oxyammoniaque a pris une grande importance en chimie organique, à cause de la multitude de dérivés intéressants auxquels elle donne naissance. Mais pour mesurer le travail chimique accompli dans la formation de ces dérivés, il est essentiel de connaître d'abord la chaleur de formation de l'hydroxylamine à partir de ses éléments. Or, cette quantité n'a été mesurée jusqu'ici que par des réactions compliquées et des procédés qui laissent quelque chose à désirer.

---

(1) Berthelot et Petit, *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **18**, p. 106.

(2) Berthelot, même recueil, 4e série, t. **26**, p. 468. — Vers 112°, le soufre insoluble se change au contraire en soufre ordinaire avec dégagement de chaleur (p. 464).

Nous avons pensé qu'il était préférable d'opérer par une voie plus simple et plus directe, en décomposant l'azotate d'hydroxylamine cristallisé en ses éléments par l'action de la chaleur.

*Azotate.* — C'est un beau corps cristallisé, fusible vers 48° et susceptible de surfusion ; très soluble dans l'eau et très hygrométrique.

Chaleur de dissolution à 11°,3, pour 1 mol. $AzO^6H.AzH^2O^2$. $-5^{Cal},93$

Cette dissolution, décomposée par la soude en proportion équivalente à 11°,3 et 11°,5, a fourni $+5^{Cal},01$.

D'où l'on déduit, pour la chaleur de neutralisation à 11°,4 :

$AzH^3O^2$ étendu $+ AzO^6H$ étendu........................... $+9^{Cal},2$

Nous avons ensuite décomposé l'azotate d'hydroxylamine, placé entre deux petites pastilles de naphtaline dans la bombe calorimétrique, en suivant notre méthode ordinaire.

La décomposition du sel en azote, oxygène et eau, dégage :

Pour 96 grammes du sel $+ 51^{Cal},41$ à volume constant,

» » $+ 50^{Cal},19$ à pression constante.

Le chiffre $+ 23^{Cal},8$ représente la formation de l'hydroxylamine en solution étendue :

$Az + H^3 + O^2 +$ eau $= AzH^3O^2$ étendu.................... $+23^{Cal},8$

Voici quelques-uns des rapprochements auxquels donne lieu cette détermination, d'après les données empruntées aux expériences de M. Berthelot :

Formation depuis les éléments, composée avec celles de l'ammoniaque et de ses sels :

| | Cal |
|---|---|
| Oxyammoniaque dissoute $Az + H^3 + O^2$ | + 23,8 |
| Azotate $Az + H^3 + O^2 + AzO^6H$ étendu, sel dissous | + 33,0 |
| » $Az^2 + H^4 + O^8$ sel dissous | + 81,8 |
| » » sel solide | + 87,7 |
| Chlorhydrate $Az + H^7 + O^2 + HCl$ étendu, sel dissous | + 33,0 |
| » $Az + H^4 + O^2 + Cl$ sel dissous | + 72,3 |
| » $Az + H^4 + O^2 + Cl$ sel solide | + 87,7 |
| Sulfate $Az + H^3 + O^2 + SO^4$ étendu, sel dissous | + 34,6 |

| | Cal |
|---|---|
| Sulfate $Az + H^4 + S + O^6$ sel dissous | +139,6 |
| » » sel solide (1) | +140,6 |
| Ammoniaque dissoute | + 21,0 |
| $Az^2 + H^3 + AzO^6H$ étendu, sel dissous | + 33,4 |
| $Az^2 + H^4 + O^6$ sel dissous | + 82,2 |
| » solide | + 88,4 |
| $Az + HO^3 + HCl$ étendu, sel dissous | + 33,4 |
| $Az + H^4 + Cl$ sel dissous | + 72,7 |
| » sel solide | + 76,6 |
| $Az + H^3 + O + SO^4H$ étendu, sel dissous | + 35,5 |
| $Az + H^4 + S + O^4$ sel dissous | +140,5 |
| » sel solide | +141,7 |

Ces nombres donnent lieu à une remarque fort importante, à savoir que l'ammoniaque et l'oxyammoniaque, ainsi que leurs sels, sont formées depuis les éléments avec des dégagements de chaleur extrêmement voisins, aussi bien dans l'état dissous que dans l'état solide, ce que j'avais établi dès 1877. La formation de l'ammoniaque libre dégage un peu moins de chaleur (soit $1^{\text{Cal}},8$) que l'oxyammoniaque, dans l'état dissous ; mais cet écart est comblé et même un peu au delà pour les sels, parce que l'ammoniaque est une base plus forte et dégage plus de chaleur, environ $+ 3^{\text{Cal}},2$, dans l'état dissous en s'unissant aux divers acides. Dans l'état solide, les chaleurs de dissolution des sels correspondants étant fort voisines, le rapprochement entre les chaleurs de formation depuis les éléments subsiste.

Il résulte de cette remarque que la transformation de l'ammoniaque en hydroxylamine, tant à l'état libre qu'à l'état dissous, ne répond nullement à une oxydation, car

| | | | | Cal |
|---|---|---|---|---|
| $AzH^3$ | dissous | $+ O^2 = AzH^3O^2$ | dissous | +2,8 |
| $AzH^3HCl$ | dissous | $+ O^2 = AzH^3O^2HCl$ | dissous | −0,4 |
| | solide | | solide | −0,7 |
| $AzH^3AzO^6H$ | dissous | $+ O^2 = AzH^3O^2AzO^6H$ | dissous | −0,4 |
| | solide | | solide | −0,7 |
| $AzH^3SO^4H$ | dissous | $+ O^2 = AzH^3O^2SO^4H$ | dissous | −0,9 |
| | solide | | solide | −0,6 |

Ces chiffres si faibles ne répondent pas davantage à ceux observés dans la formation d'un aldéhyde organique au moyen d'un carbure d'hydrogène, telle que celle de l'aldéhyde ordinaire par l'éthylène ($+66^{Cal}$), en du camphre au moyen du camphre ($+78^{Cal}$); non plus qu'à celle d'un alcool, équivalente à la substitution des éléments de l'eau ($H^2O^2$) à l'hydrogène $H^2$, laquelle dégage environ $+36^{Cal}$, toutes quantités de chaleur considérables. La fixation de l'eau oxygénée sur l'ammoniaque

---

(1) Le nombre $-2^{\text{Cal}},6$ que j'ai donné ailleurs pour la chaleur de dissolution du sulfate se rapporte au sel renfermant 1 équivalent d'eau de cristallisation et correspondant au sulfate $SO^4AzH^4.HO$.

$AzH^3$ diss. $+ H^2O^4 = AzH^3O^2$ diss. $+ H^2O^2$, dégagerait...... $+24^{Cal},4$

On voit par ces rapprochements que la transformation de l'ammoniaque en oxyammoniaque, et, par suite, la fonction chimique de celle-ci, offrent un caractère tout à fait spécial.

### Nº 94. — Recherches nouvelles sur la stabilité relative des sels, tant à l'état isolé qu'en présence de l'eau. — Sels d'aniline; par M. BERTHELOT.

J'ai montré que les acides forts et les bases fortes étaient caractérisés par ce fait que leur union donne lieu à une quantité de chaleur plus considérable que les acides faibles et les bases faibles, surtout lorsqu'on rapporte la formation des composés à l'état solide; en raison de cette circonstance, les sels des acides forts et des bases fortes sont les plus stables, c'est-à-dire qu'ils résistent en général mieux à l'action de la chaleur dans l'état isolé, et qu'ils résistent également mieux à l'action décomposante de l'eau, toutes choses égales d'ailleurs.

Cette résistance est donc liée à la prépondérance thermique des acides forts et des bases fortes, aussi bien que les déplacements réciproques des acides et des bases : une telle prépondérance d'ailleurs domine et règle l'exercice des lois de Berthollet.

Ainsi la chaleur de formation des sels, rapportée à l'état solide, peut être prise comme la mesure de leur stabilité relative. C'est ce que prouve la comparaison des sels formés par un même acide uni aux diverses bases et oxydes, tant alcalins que métalliques, et la comparaison des sels formés par une même base unie aux divers acides.

Je me propose aujourd'hui de comparer la chaleur de formation et les propriétés des sels d'aniline doués de quelque stabilité, tels que le sulfate, l'azotate, le chlorure, avec les sels d'aniline instables, tels que l'acétate et le benzoate. Les données observées sont très nettes et fournissent une nouvelle confirmation des théories thermochimiques.

*Sulfate d'aniline* $SO^4H.C^{12}H^7Az$. — **Sel cristallisé bien défini.**

| | Cal |
|---|---|
| Dissolution à 24° pour 1 molécule $S^2O^8H^2,2C^{12}H^7Az$......... | $-1,63$ |
| Neutralisation à équivalents égaux : | |
| $C^{12}H^7Az$ liq. $+SO^4H$ (1 équivalent $=2^{lit}$) à 25°............ | $+8,63$ |

Chaleur de dissolution de l'aniline dans l'eau, à la température $t$,

$$Q = -(t - 11°,9)0^{Cal},0447;$$

valeur positive au-dessous de 11°,9, nulle à 11°,9, négative au-dessus.

On tire de là

$C^{12}H^7Az$ dissoute $+SO^4H$ étendu à 25°.................. $+9^{Cal},21$

Ce nombre est fort inférieur à la chaleur de neutralisation du même acide par l'ammoniaque, soit $+14^{Cal},5$; l'écart est de $+5,3$.

| | Cal |
|---|---|
| Base diss. + acide sulfurique diss. = sulfate solide ....... | $+11,53$ |
| Pour le sulfate d'ammoniaque, on a d'ailleurs .............. | $+15,8$ |
| Écart................................................ | $+4,3$ |
| $C^{12}H^7Az$ gaz. $+SO^4H,C^{12}H^7Az$ crist...................... | $+27,6$ |

La formation similaire du sulfate d'ammoniaque depuis la base gazeuse et l'acide cristallisé dégage $+32^{Cal},7$, c'est-à-dire qu'elle surpasse celle du sulfate d'aniline de $+5^{Cal},1$ ; c'est à peu près le même écart que pour l'état dissous. La force alcaline supérieure de l'ammoniaque se retrouve donc dans ces deux modes de comparaison.

En présence d'un excès d'acide, j'ai trouvé :

$C^{12}H^7Az$ dissout $=2SO^4H$ étendu......................... $+8^{Cal},40$

La chaleur de formation du bisulfate d'aniline dissous est donc inférieure à celle du sulfate neutre, précisément comme celle du bisulfate de potasse, de soude, d'ammoniaque, par rapport à celle des sulfates neutres correspondants.

La présence d'un excès d'aniline ne fait pas varier d'une façon notable la chaleur de combinaison de l'acide sulfurique avec l'aniline dissoute : ce qui montre que cette combinaison est sinon tout à fait intégrale, du moins extrêmement avancée. Cependant le sulfate d'aniline dissous donne, surtout à chaud, quelques marques de dissociation; dissociation analogue à celle dont le sulfate d'ammoniaque offre déjà quelques indices (1), mais plus avancée, quoique toujours très faible. Nous verrons que cette dissociation est au contraire plus marquée pour les sels des acides moins puissants.

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. 2, p. 219.

Cherchons maintenant comment se comporte le *sulfate d'aniline dissous en présence des bases plus fortes, telles que la soude ;*

$SO^4H,C^{12}H^7Az$ (1 équiv. $= 6^{lit}$) $+ 1NaO$ (1 équiv. $= 2^{lit}$) à 23°,5. $+6^{Cal},2$

On aurait, dans l'hypothèse d'un déplacement total : $+6^{Cal},3$ ; nombre qui se confond avec le précédent.

La présence de 2 équivalents d'aniline n'a pas modifié d'une façon sensible le déplacement de cette base par la soude.

Le *sulfate d'aniline mis en présence de l'ammoniaque*

$SO^4H,C^{12}H^7Az$ ($1^{éq} = 6^{lit}$) $+ AzH^3$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) à 23°,3, a dégagé. $+5^{Cal},2$

Dans l'hypothèse d'un déplacement total ; $+5^{Cal},3$; nombre qui peut être regardé comme identique au précédent, l'ammoniaque déplacée dose l'aniline en totalité ou sensiblement dans ses solutions. La soude déplaçant pareillement l'ammoniaque, on voit que l'échelle des chaleurs de formation des sulfates de soude, d'ammoniaque, d'aniline, répond précisément à l'ordre de leur substitution. Cette substitution opérée par l'ammoniaque ne se distingue pas de la valeur thermique correspondant à une substitution complète.

Cependant, d'après les faits, on doit admettre un léger partage, qui s'accentue surtout à chaud et par distillation. Mais ce partage résulte précisément de la légère dissociation du sulfate d'ammoniaque par l'eau, dont j'ai parlé plus haut ; une trace d'acide sulfurique étant par là mise en liberté et susceptible dès lors de s'unir à l'aniline. Par suite, l'équilibre qui maintenait le sulfate d'ammoniaque étant troublé, une nouvelle dose d'acide devient libre ; elle est prise encore par l'aniline. Et cette action va jusqu'à un terme marqué par la dissociation propre du sulfate d'aniline, dissociation bien moins avancée que celle du sulfate d'ammoniaque, ce qui arrête la décomposition de ce dernier à une limite très peu avancée et non sensible au calorimètre. Mais si l'on distille, la tension de l'ammoniaque, bien plus forte que celle de l'aniline, tend à l'éliminer de préférence, et par suite à augmenter la dose de sulfate d'aniline dans le système. J'ai insisté à plusieurs reprises sur ces mécanismes, où les phénomènes résultent du double jeu du principe du travail maximum et de la dissociation (1).

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. **2**, p. 692. Voir encore Louguinine, *Annales de chimie et de physique*, 5ᵉ série, t. **17**, p. 231.

Les excès des chaleurs de formation des chlorhydrate et azotate d'ammoniaque sur ceux d'aniline sont du même ordre de grandeur que pour le sulfate d'aniline comparé au sulfate d'ammoniaque. Les différences de stabilité des chlorhydrate, azotate, sulfate sont donc du même ordre pour ces bases comparées deux à deux.

Dans l'état dissous, la chaleur de formation des sels d'aniline, depuis la base et l'acide étendu, les rend comparables aux sels solubles de plomb, de cuivre, d'oxyde chromique.

Observons encore que les chlorhydrate et azotate dans l'état dissous ont la même chaleur de formation, tant par l'ammoniaque d'une part que par l'aniline d'autre part. De même l'excès de chaleur de formation du sulfate d'ammoniaque dissous sur le chlorhydrate ($14,5 - 12,4 = 2,1$) ne diffère guère de l'excès analogue du sulfate d'ammoniaque ou le sulfate d'aniline ($9,2 - 7,4 = 1,8$), et l'on observe des relations approximatives analogues pour les sels rapportés à l'état solide.

Les sels que l'aniline forme avec les acides forts étant ainsi définis, je vais passer à l'examen des sels formés par des acides plus faibles, sels dont l'instabilité est d'autant plus grande que la faiblesse de la base cesse d'être compensée dans une certaine mesure par l'énergie de l'acide antagoniste. J'ai étudié à ce point de vue les acides acétique et benzoïque ; leurs sels d'aniline n'ont pas été obtenus jusqu'à présent.

*Acétate.* — Lorsqu'on mélange l'acide acétique pur et l'aniline, sans y ajouter d'eau, les deux liquides se mêlent en toute proportion ; mais il n'a pas été possible d'obtenir un composé défini et cristallisé, même en refroidissant à — 8°. L'évaporation d'une solution aqueuse renfermant les éléments de l'acétate d'aniline n'a pas non plus fourni de résultat. Cependant les expériences thermiques indiquent l'existence d'une combinaison, mais dans l'état dissocié.

$C^4H^4O^4$ pur liquide $+$ $C^{12}H^7Az$ liquide à 24°............. $+1^{Cal},53$

L'acide et l'alcali étant dissous à l'avance :

$C^4H^4O^4$ (1 équiv.) $= 2^l +$ $C^{12}H^7Az$ liquide à 17°........... $+3^{Cal},57$

soit, l'aniline supposée dissoute à l'avance, $+ 3,80$.

Entre ce dernier nombre et la chaleur de formation de l'acétate d'ammoniaque ($+ 12,0$), la différence, soit $8^{Cal},2$, dépasse de plus de moitié l'écart similaire des chlorhydrates ($12,5 - 7,4 = 5,1$) ou sulfatée ($14,5 - 9,2 = 5,3$), ce qui indique un état de dissociation bien plus avancé dans le sel d'aniline que dans le sel d'ammoniaque ; conformément à mes observations sur les borates, carbonates, phénates, cyanures de sodium, comparés à ceux d'ammonium (1).

On contrôle cet état de dissociation par la mesure de la chaleur dégagée en ajoutant au sel neutre dissous (ou prétendu tel) un excès d'acide ou un excès d'alcali. La chaleur de formation de l'acétate d'aniline dissoute dans les quantités d'eau susindiquées :

| | Cal |
|---|---|
| A équivalents égaux | +3,8 |
| Avec $2C^4H^4O^4$ | +5,2 |
| Avec $2C^{12}H^7Az$ | +4,8 |

La formation du sel neutre est donc, de même que pour les éthers, les sels ammoniacaux, les sels d'acidea gras, etc., accrue par la présence d'un excès de l'un ou de l'autre des deux composants, conformément d'ailleurs aux notions générales de la statique chimique.

*Benzoate d'aniline.* — L'acide benzoïque se dissout mal dans une solution aqueuse d'aniline. En opérant vers 16° avec une solution telle que $C^{12}H^7Az + 300H^2O^2$, je n'ai réussi à dissoudre que deux tiers d'équivalents d'acide benzoïque environ ; mais si l'on chauffe doucement dans un petit ballon l'aniline et l'acide benzoïque purs, pesés à l'avance dans le rapport des poids équivalents, le tout fond peu à peu et forme un liquide homogène ; par refroidissement il se prend en une masse cristalline. Cette matière, broyée à froid avec cent fois son poids d'eau, se dissout intégralement dans l'espace de quelques minutes ; elle renferme alors une dose d'acide benzoïque fort supérieure à celle qui répondrait à la solubilité normale de cet acide. Si on l'évapore avec ménagement, il se dépose par refroidissement des cristaux. Mais les cristaux ainsi isolés par des évaporations successives, ne renferment guère que de l'acide benzoïque (2).

J'ai expérimenté sur la masse cristalline obtenue du premier jet par fusion du mélange d'acide et d'aniline à équivalents égaux.

La chaleur dégagée dans la réaction de 1 équivalent d'acide benzoïque cristallisable et de 1 équivalent d'aniline liquide est $+2^{Cal},7$. Avec l'aniline gazeuse, on aurait $+11^{Cal},3$.

Acide benzoïque dissous + aniline dissoute = sel dissous.. = +5,

---

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 2, p. 222, 234, 265 et suiv.

(2) 100 parties de la première cristallisation contenaient, d'après dosage acidimétrique, 94 centièmes d'acide benzoïque ; la deuxième cristallisation 98 ; de même la troisième, quatrième et cinquième.

Tel est le chiffre qui répondrait à la chaleur de neutralisation de l'acide benzoïque par l'aniline. Ce chiffre est plus fort que pour l'acide acétique (+ 3,8), quoique inférieur à la valeur calculée par analogie $+ 7^{Cal},1$. Il paraît donc que le benzoate d'ammoniaque est également dissocié, quoique à un degré moindre que l'acétate, dans ses dissolutions aqueuses : c'est ce qui confirme l'impossibilité d'isoler ce sel par évaporation.

J'ajouterai que la masse cristalline formée à équivalents égaux par fusion synthétique d'acide benzoïque et d'aniline, n'est pas en réalité du benzoate neutre d'aniline, mais un mélange. En effet, cette masse renferme une substance huileuse qui tache fortement le papier. Je l'ai pressée doucement dans du papier buvard renouvelé jusqu'à ce qu'il ne fût plus aucunement taché, même après un séjour de plusieurs heures. A ce moment, la matière cristalline qui restait se rapprochait de la composition d'un benzoate acide $2C^{14}H^6O^4.C^{12}H^7Az$.

L'ensemble de ces observations jette un nouveau jour sur la constitution des sels d'aniline, tant à l'état isolé qu'à l'état dissous, et sur les caractères propres à manifester l'énergie relative des bases et des acides, ainsi que l'état de dissociation de leurs sels.

### N° 95. — Sur les divers inosites isomères et sur leur chaleur de transformation; par M. BERTHELOT.

Il m'a paru intéressant de soumettre à de nouvelles mesures le travail moléculaire développé par les transformations de l'isomérie symétrique. On sait, en effet, par les travaux de MM. Maquenne, Tanret et Villiers, que l'inosite présente des phénomènes d'isomérie tout à fait comparables à ceux de l'acide tartrique, c'est-à-dire qu'il existe deux inosites isomères douées de pouvoirs rotatoires identiques, mais de signe contraire, l'une dextrogyre, l'autre lévogyre; elles s'unissent à poids égaux pour former une inosite inactive par compensation, analogue à l'acide racémique; enfin on connaît une inosite privée du pouvoir rotatoire et non dédoublable. MM. Maquenne et Tanret ayant eu l'obligeance de me remettre une dizaine de grammes de chacun de ces isomères remarquables, je les ai soumis à une étude semblable à celle que j'avais exécutée en 1875, en commun avec M. Jungfleisch, sur les quatre acides tartriques (1).

4 grammes d'*inosite dextrogyre* déshydratée et répondant à la

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5ᵉ série, t. 4, p. 147.

formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ ont été dissous dans 300 centimètres cubes d'eau, à la température de 17°,9. Chaleur absorbée pour un molécule, 180 grammes : — $2^{Cal},05$.

4 grammes d'*inosite lévogyre* déshydratée, dissous dans 300 centimètres cubes d'eau, à 17°,9 (2 essais concordants) ont fourni : — $2^{Cal},03$. Ces deux valeurs peuvent être regardées comme identiques. Les deux inosites symétriques ont donc la même chaleur de dissolution, précisément comme les deux acides tartriques.

Les deux liqueurs précédentes, amenées à une température identique, ont été mélangées. Ce mélange a donné lieu à un phénomène thermique nul (+ 0°,002 dans un premier essai ; — 0°,002 dans le second).

On peut en conclure que les deux inosites symétriques ne donnent aucun signe de combinaison dans l'état de dissolution ; pas plus que les deux acides tartriques symétriques. C'est un résultat qu'il importe de ne pas oublier dans l'étude des constantes physiques des corps symétriques. Mais la combinaison se manifeste dès qu'on les sépare de leur dissolution.

*Inosite neutre par compensation*, préparée par synthèse. — 4 grammes ont été dissous dans 300 centimètres cubes d'eau à 18°. La dissolution est plus lente et plus difficile que celle des inosites actives. Elle absorbe pour 180 grammes : — $3^{Cal},87$, soit pour le poids moléculaire 360 grammes : — $7^{Cal},74$. Cette chaleur de dissolution est négative et supérieure en valeur absolue à celle de chacune des inosites actives. C'est le même fait que pour les acides tartriques.

En comparant ces valeurs, on obtient la *chaleur de combinaison des deux inosites droite et gauche*. En effet, l'on a :

| | Cal |
|---|---|
| Dissolution séparée de ces deux inosites .................. | —4,08 |
| Mélange des dissolutions .................................. | 0,00 |
| Séparation de l'inosite inactive par compensation ........... | +7,74 |
| Ce qui fournit, pour la réaction des deux corps solides : | |
| $C^{12}H^{12}O^{12}$ (droite) + $C^{12}H^{12}O^{12}$ (gauche) = $C^{24}H^{24}O^{24}$ (neutre). | +3,66 |

Ce nombre présente une valeur voisine (quoique un peu plus faible) de celle qui caractérise la combinaison des acides tartriques : + $4^{Cal},41$.

Complétons ces résultats en donnant la chaleur de dissolution de l'inosite inactive véritable et non dédoublable, laquelle peut être extraite du noyer.

J'ai trouvé, à 18°,1 : — $3^{Cal},38$, valeur voisine mais un peu inférieure par rapport à celle de l'inosite inactive par compensation.

L'acide tartrique inactif, comparé à l'acide racémique, avait fourni un résultat du même ordre.

Ces observations caractérisent l'isomérie symétrique.

### N° 96. — Recherches sur quelques principes sucrés ;
### par MM. BERTHELOT et MATIGNON.

Voici quelques données destinées à compléter l'histoire des principes sucrés.

*Erythrite* $C^8H^{10}O^8$. — Ce corps est le type des alcools tétratomiques. Nous en avons opéré la combustion dans la bombe calorimétrique, en opérant sur un corps pur et magnifiquement cristallisé.

Chaleur de combustion pour 1 mol. = 122 grammes.. $\left\{\begin{array}{l} +502{,}\overset{\text{Cal}}{3} \text{ à v. c.} \\ +502{,}6 \text{ à p. c.} \end{array}\right.$

Chaleur de formation d'après les éléments :

$C^8$ (diamant) $+ H^{10} + O^8 = C^8H^{10}O^3$ cristallisé..... +219,6

Chaleur de dissolution (1 p. + 50 p. eau) pour 1 mol. — 5,54 à 24°.

Ces valeurs donnent lieu, entre autres, aux observations suivantes :

*Chaleur de combustion.*

| | | Cal |
|---|---|---|
| Alcool méthylique liquide.................. | 170,0 | 113 pour $C^2H^2O^2$. |
| Glycol liquide............................ | 283,0 | |
| Glycérine cristallisée .................... | 388,6 | 114 |
| Érythrite cristallisée..................... | 502,6 | |
| Érythrite cristallisée..................... | 502,6 | 113 × 2 |
| Mannite ................................ | 728,5 | |

Il existe donc une progression régulière entre les chaleurs de combustion et, par conséquent, entre les chaleurs de formation, comparées avec l'accroissement de l'atomicité en valences dans les alcools.

On a encore, pour les différences des chaleurs de combustion moléculaires.

| | |
|---|---|
| Alcool éthylique et glycol................ | 41,5 |
| Alcool propylique et glycérine........... | 42,7 × 2 |
| Alcool butylique et érythrite............. | 43,5 × 3 |

C'est la chaleur dégagée par la fixation de $O^2$, qui augmente d'une unité l'atomicité d'un alcool, ou, si l'on aime mieux, par la substitution de l'hydroxyle $HO^2$ à l'hydrogène H.

Ce même nombre représente, dès lors, la différence des chaleurs dégagées par la fixation de $C^2H^2$, soit 156, et de $C^2H^2O^2$, soit 113.

*Arabinose* (donnée par M. Maquenne).

Chaleur de combustion :
Pour une molécule $C^{10}H^{10}O^{10} = 150^{Cal}$... $+557^{Cal},1$ à v. c. et à p. c.
Chaleur de formation :
$C^{10}$ (diamant) $+ H^{10}H^{10} = C^{10}H^{10}O^{10}$ crist. $+259^{Cal},4$

*Xylose* (donné par M. Maquenne).

Chaleur de combustion :
Pour une molécule $C^{10}H^{10}O^{10} = 150^{Cal}$... $+560^{Cal},7$ à v. c. et à p. c.
Chaleur de formation :
$C^{10}$ (diamant) $+ H^{10} + O^{10} = C^{10}H^{10}O^{10}$ cr. $+255^{Cal},8$

Les chaleurs de combustion de ces deux sucres sont sensiblement les mêmes, à poids égaux, que celle du glucose.

*Raffinose* (donnée par M. Lindet).

Pour une molécule $2026^{Cal},1$ $C^{36}H^{32}O^{32} = 504^{Cal}$.
Chaleur de formation 775,3 ou $258,4 \times 3$.

C'est sensiblement la somme du saccharose et de la dextrine.

J'ai encore mesuré la *chaleur de dissolution* du *raffinose*, tant dans l'état anhydre $+8^{Cal},38$ à 18°,1, que dans celui d'hydrate ordinaire $9^{Cal},72$.

On déduit de ces nombres que la combinaison de l'eau et du raffinose dégage $+18^{Cal},10$, l'eau liquide $+10^{Cal},95$, l'eau solide : valeurs considérables et qui expliquent la stabilité assez grande de cet hydrate.

*Inosites. — L'inosite neutre ou inactive par compensation* (racémique a fourni :

| | Cal |
|---|---|
| Chaleur de combustion pour 1 demi-molécule (180 grammes).. | 661,8 |
| Chaleur de formation.................................... | 318,0 |

1° L'*inosite inactive véritable* (noyer) nous avait fourni (en commun avec M. Recoura) $+666^{Cal},5$ (combustion); $+313^{Cal},3$ (formation).

2° et 3° Les chaleurs de combustion et de formation des deux inosites droite et gauche peuvent être déduites de la donnée 1° et de celles qui ont été présentées plus haut. La chaleur de formation de chacune d'elles est, en effet, inférieure de $1^{Cal},83$ à celle de l'inosite inactive par compensation, ce qui donne $+316^{Cal},2$, la chaleur de combustion correspondante étant $663^{Cal},6$.

Voici donc les chaleurs de formation de ces quatre isomères, si intéressant par leurs relations géométriques :

| | Cal |
|---|---|
| Inosite droite | +316,2 |
| Inosite gauche | +316,2 |
| Inosite neutre par compensation | +318,0 |
| Inosite inactive véritable | +313,3 |

L'inosite inactive véritable paraît donc renfermer une réserve d'énergie supérieure à celle des autres isomères qu'elle est apte à produire par des modifications convenables ; tandis que l'inosite neutre, dont la molécule est double, répond comme il convient à la plus grande perte d'énergie. Le glucose, moins stable que son isomère l'inosite, en raison de sa constitution, répond en effet à une moindre chaleur de formation (+ 306$^{\text{Cal}}$,8). Tous ces résultats s'enchaînent et se confirment.

### N° 97. — Sur l'oxydation du soufre des composés organiques ; par MM. BERTHELOT, ANDRÉ et MATIGNON.

L'oxydation totale du soufre des composés organiques et sa transformation en acide sulfurique, dosable sous forme de sulfate de baryte, est une opération difficile et pénible par les procédés ordinaires. L'emploi de l'acide nitrique ou du chlore ne la réalise que dans certains cas, et la combustion totale par l'oxygène libre donne lieu à des complications difficiles à écarter, telles que la production de l'acide sulfureux et même celle du soufre. A la vérité, on peut obtenir cette oxydation complète par une méthode très sûre et très exacte que j'ai eu occasion d'exposer récemment, et qui consiste à distiller le produit à travers une longue colonne de carbonate de soude ou de potasse chauffé au rouge sombre dans un tube à analyse organique, puis à suroxyder les sulfures et les oxydes du soufre à la même température, par le moyen de l'oxygène libre ; tout est changé en sulfate. Mais l'opération est encore longue et délicate. J'ai trouvé un procédé beaucoup plus rapide et non moins exact ; il consiste à brûler la matière organique sulfurée dans l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, au sein de la bombe calorimétrique, et en présence de 10 centimètres d'eau. La combustion est instantanée, et elle donne uniquement naissance à de l'acide sulfurique étendu, toutes les fois que le composé organique est assez riche en hydrogène. S'il ne l'était pas suffisamment, il suffira d'ajouter à la matière son poids de camphre, ou même une dose moindre ; précaution utile dans tous les cas, d'ailleurs. Après la combustion, on ouvre la bombe. On recueille l'eau qu'elle renferme, et on lave l'intérieur de la capacité à plusieurs reprises : la liqueur ne renferme, en général, pas autre chose que de l'acide sulfurique et quelques traces d'acide azotique. On la précipite par le chlorure de baryum; le sulfate de baryte est récolté et pesé avec les précautions ordinaires.

Dans certains cas, fort rares, et qui se présentent seulement avec les corps peu hydrogénés, la combustion peut être incomplète, et on est averti aussitôt par l'odeur d'acide sulfureux dans les gaz qui se dégagent, au moment où l'on desserre le robinet de la bombe ; ou mieux par l'action de la liqueur intérieure sur une solution d'iode. On recommence alors la combustion en ajoutant à la matière son poids, ou la moitié de son poids de camphre, suivant les cas. La combustion, ainsi exécutée a toujours été trouvée totale, ainsi que nous l'avons vérifié sur les albuminoïdes, le thiophène, la taurine, le sulfure de carbone. Donnons seulement le dernier résultat dans ce résumé.

*Sulfure de carbone.* — Pour pousser la méthode à l'extrême on a opéré sur le sulfure de carbone avec les précautions convenables. On y ajoutait un poids presque égal de camphre, et l'on opérait en présence de 15 centimètres cubes d'eau. La combustion se fait bien, sans production d'acide sulfureux. En opérant sur 0gr,7052, on a obtenu, d'après le poids du sulfate de baryte :

| Soufre | | | |
|---|---|---|---|
| trouvé | | calculé | |
| en poids. | en centièmes. | en poids. | en centièmes. |
| 0,5927 | 84,05 | 0,5938 | 84,31 |

Ces résultats montrent la généralité de la méthode : elle est si simple et d'une exécution si facile et si prompte, que je ne doute pas qu'elle ne soit adoptée dans tout laboratoire convenablement outillé pour mettre en œuvre l'oxygène comprimé.

### N° 98. — Chaleur de combustion de quelques composés sulfurés ; par MM. BERTHELOT et MATIGNON.

Les procédés employés jusqu'ici pour mesurer la chaleur de combustion des composés sulfurés laissent beaucoup à désirer, en raison de leur complication. En effet il se produit, dans les conditions ordinaires, non seulement un mélange d'acide carbonique, et d'oxyde de carbone, mais en outre un mélange d'acide sulfureux et d'acide sulfurique, ce dernier tantôt anhydre, tantôt hydraté et dans un état variable d'hydratation; l'analyse très exacte d'un semblable mélange *dans l'état précis qui répond à l'instant même de la combustion* est à peu près impraticable, soit en raison de la tension de vapeur considérable de l'acide sulfurique anhydre, s'il n'y a pas d'eau présente ; soit, en présence de l'eau, en raison de l'oxydation continue de l'acide sulfureux sous les influences simultanées de l'oxygène et de l'eau. Aussi l'état final des systèmes est-il imparfaitement connu, et les résultats obtenus jusqu'à présent dans cet ordre d'étude, quels qu'en soient les auteurs, ne sauraient être regardés que comme des approximations provisoires. L'emploi de la bombe calorimétrique et la combustion totale et instantanée du soufre qu'elle permet de réaliser, en même temps que celle du carbone et de l'hydrogène, permettent d'arriver à des résultats beaucoup plus sûrs et beaucoup plus exacts ; l'état final étant parfaitement défini dans ces conditions nouvelles, ainsi qu'il a été démontré dans la note précédente.

I. — *Thiophène* $C^8H^4S^2$.

Chaleur de combustion pour 1 mol. = 84 grammes.... $\begin{cases} \overset{\text{Cal}}{669{,}5} \text{ à v. c.} \\ 670{,}9 \text{ à p. c.} \end{cases}$

Chaleur de formation :

$C^8$ (diamant) + $H^4$ + $S^2$ (octaédrique) = $C^8H^4S^2$ liq... —14,9

II. — *Taurine* $C^4H^7AzS^2O^6$.

Chaleur de combustion pour 1 mol. = 125 grammes... $\begin{cases} \overset{\text{Cal}}{385{,}0} \text{ à v. c.} \\ 385{,}7 \text{ à p. c.} \end{cases}$

Chaleur de formation :

$C^4$ (diamant) + $H^7$ + Az + $S^2$ + $O^6$................ +185,7

III. *Sulfure de carbone* $C^2S^4$. — On a opéré en ajoutant à un poids connu de sulfure de carbone un poids également connu de camphre, dont la chaleur de combustion a été tirée des expériences de M. Longuinine (1).

Chaleur de combustion pour 1 molécule........... $\begin{cases} \overset{\text{Cal}}{+396{,}4} \text{ à v. c.} \\ +398{,}1 \text{ à p. c.} \end{cases}$

Chaleur de formation :

$C^2$ (diamant) = $S^4$ (octaédrique) = $C^1S^4$ $\begin{cases} \text{liquide...} & -\ 22{,}6 \\ \text{gazeux...} & -\ 27{,}0 \end{cases}$

J'ai insisté depuis longtemps sur le caractère endothermique de la formation du sulfure de carbone et sur les conditions singulières qui président à cette formation par les éléments, laquelle s'effectue précisément dans les limites de la dissociation de ce composé (1) et avec un changement isomérique d'état du carbone. Ce n'est pas ici le lieu de s'étendre sur ces points, si ce n'est pour en montrer la conformité avec les déterminations calorimétriques.

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **18**, p. 381. Les pesées du sulfure de carbone et du thiophène se font dans des ampoules de collodion, suivant les artifices indiqués *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **18**, p. 109

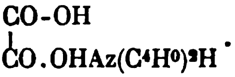
## N° 99. — Sur l'éthyloxalate de diisobutylamine ;
## par M. H. MALBOT.

J'ai été amené à reconnaître la formation de ce corps en voulant isoler la diisobutylamine (2), à l'état de bioxalate, à l'aide d'une solution alcoolique d'acide oxalique.

J'avais fait voir, en effet, que le bioxalate de diisobutylamine est très peu soluble dans l'alcool, et qu'on peut aisément l'obtenir pur par cristallisation dans ce liquide (3).

Le même bioxalate, quoique cristallisant bien aussi dans l'eau, y est beaucoup plus soluble et beaucoup moins aisé à purifier. C'est pour cette raison que je me suis servi d'une solution alcoolique d'acide oxalique.

J'obtins ainsi immédiatement un précipité pulvérulent, qui, repris par l'alcool bouillant, m'a fourni des paillettes brillantes d'oxalate acide de diisobutylamine



$$\begin{array}{l} \mathrm{CO{-}OH} \\ | \\ \mathrm{CO.OHAz(C^4H^9)^2H} \end{array}.$$

Mais j'obtins, en outre, par l'évaporation de l'eau-mère alcoolique, de belles aiguilles disposées en éventail, douées de propriétés tout à fait différentes de celles des paillettes.

Ces aiguilles étaient imprégnées d'un liquide sirupeux dont il était difficile de les débarrasser. Après une dessiccation prolongée, elles ont été mises en digestion avec de l'éther, puis lavées avec de l'éther, et enfin dissoutes dans l'éther bouillant, qui les abandonna par refroidissement.

Ce traitement a permis de les obtenir à l'état de pureté et de les soumettre à l'analyse.

Les résultats de l'analyse ne confirmèrent point les hypothèses par lesquelles je m'expliquai d'abord la formation du nouveau corps, et ce n'est qu'après les avoir repoussées successivement que j'arrivai à celle que l'expérience a vérifiée.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4ᵉ série, t. **18**, p. 168, et 4ᵉ série, t. **19**, p. 420, 425.

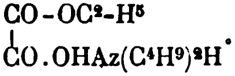
(2) La diisobutylamine sur laquelle j'opérais renfermait un peu de triisobutylamine.

(3) Mémoire sur les monammoniums (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 1889).

Je remarquai, en opérant plusieurs fois sur le même échantillon, mais à des époques éloignées, que le précipité immédiat d'oxalate acide de diisobutylamine allait en diminuant et que le résidu de l'eau-mère alcoolique allait en augmentant.

D'autre part, la solution alcoolique d'acide oxalique que j'avais faite au début exhalait une odeur de plus en plus marquée d'éther oxalique.

Dès lors, je pensai qu'il avait dû se former une proportion notable et croissante d'acide éthyloxalique, et que le nouveau corps, dont la proportion allait en croissant, au détriment de l'oxalate acide de diisobutylamine, n'était autre que l'*éthyloxalate* de diisobutylamine



$$\begin{array}{l} CO\text{-}OC^2\text{-}H^5 \\ | \\ CO.OHAz(C^4H^9)^2H \end{array}.$$

Cette hypothèse se trouvait d'accord avec un fait très important que j'avais observé, c'est que le corps dont je poursuivais l'étude se transformait lentement mais entièrement, après plusieurs jours, en oxalate acide de diisobutylamine par ébullition avec de l'eau, dans un appareil à reflux.

Cette transformation intégrale excluait la coprésence d'une autre butylamine, et elle s'expliquait très naturellement par la saponification de l'acide éthyloxalique.

Les résultats de l'analyse coïncidèrent parfaitement avec la nouvelle hypothèse :

$0^{gr},400$ ont fourni $0^{gr},360$ d'eau et $0^{gr},852$ d'acide carbonique.
$0^{gr},505$ ont fourni $26^{c}$ d'azote mesurés à 25° sous la pression de $758^{mm},3$.

Ces nombres correspondent, en centièmes, à

| | Expérience. | Théorie. |
|---|---|---|
| $C^{12}$ | 58,09 | 58,30 |
| $O^4$ | ..... | 25,91 |
| Az | 5,73 | 5,67 |
| $H^{25}$ | 10,00 | 10,12 |
| | | 100,00 |

Je poursuis l'étude de l'éthyloxalate de diisobutylamine, et je me propose d'étudier de même les éthyloxalates des autres amines.

J'ai désiré présentement signaler la formation d'un éthyloxalate dans des circonstances où l'on ne se serait pas attendu à le trouver en proportion notable. Il y a là un inconvénient contre lequel il importe de se prémunir dans le travail toujours un peu pénible de la séparation des amines.

## N° 100. — Analyse d'un minerai argentico-cuprique ;
### par M. le professeur **E. JACQUEMIN.**

Les richesses minières des Vosges, si connues autrefois sur quelques points de ce département, pourraient bien redevenir le point de départ d'une nouvelle ère de prospérité pour la métallurgie, si j'en juge par un commencement d'examen de quelques minéraux qui m'ont été envoyés par M. l'abbé Morizot.

L'un de ces minerais a surtout attiré mon attention et fait le sujet de cette première note, qui, je l'espère, sera suivie d'autres si les résultats que j'obtiendrai paraissent mériter l'attention des chimistes.

Le minerai en question est désigné sous le nom de *pierres vertes*, et extrait du filon de Sainte-Barbe, à Bussang. La gangue est quartzeuse et plaquée de vert. A la cassure, on remarque la même pénétration de plaques ou de zones vertes plus ou moins accentuées.

L'analyse immédiate m'ayant fait reconnaître la présence d'argent, de cuivre et de fer, sans parler de l'acide silicique, je me suis attaché d'abord à caractériser nettement l'argent avant de procéder aux dosages.

J'ai dosé l'argent à l'état de chlorure.

Il résulte d'une analyse d'un échantillon de pierres vertes qu'il y aurait $0^{gr},028$ de chlorure d'argent pour 100 grammes de minerai pulvérisé, traité par 75 grammes d'acide nitrique pur et 125 grammes d'eau distillée, pendant quatre heures, avec alternatives d'ébullition légère.

Un autre échantillon m'a fourni 30 milligrammes de chlorure d'argent pour 100 grammes de minerai.

Ces quantités correspondent à 210 et 225 grammes d'argent par tonne de minerai, quantité parfaitement exploitable, car le cuivre seul, qui varie de 35 à 45 kilogammes par tonnes, est déjà rémunérateur.

Ce minerai me paraît formé d'hydrosilicate de cuivre, accompagné de silicate argentico-cuprique, et d'un silicate de cuivre et de fer, avec gangue siliceuse. C'est donc avant tout, au point de vue métallurgique, un minerai d'argent et de cuivre, car la proportion de fer, qui ne dépasse pas $0^{gr},70$ de peroxyde de fer anhydre pour 100 grammes de minerai, est insignifiante.

Les résultats que je présente ne sont que relatifs. Il est évident que la teneur en argent et en cuivre pourra varier suivant les échantillons, et qu'il faudrait analyser le produit de la pulvérisation d'au moins 100 kilogrammes de pierres vertes pour obtenir une certaine moyenne. Je crois devoir ajouter que les échantillons qui m'ont été soumis ne proviennent que des affleurements, et qu'il y a tout lieu d'espérer qu'en s'enfonçant dans le filon, on pourra arriver à un minerai plus riche en cuivre et en argent.

Lorsque je serai en mesure de le faire, j'analyserai la partie verte seule, isolée de la gangue, afin que l'on puisse juger si sa composition n'implique pas une nouvelle variété minérale.

### N° 101. — Préparation de certains éthers au moyen de la fermentation ; par M. Georges JACQUEMIN.

Tout le monde sait que la fermentation alcoolique, suivant les conditions, est accompagnée de la production de minimes proportions d'éthers, qui concourent pour une bonne part à la formation du bouquet des vins ou des eaux-de-vie. Mais dans mes études de la fermentation lactique, que je présenterai prochainement, j'ai fait quelques observations qui me paraissent de nature à être détachées et qui démontrent que la fermentation peut devenir un moyen pratique de préparation de certains éthers.

Ayant reconnu dans une fermentation lactique, système ancien, amorcée par le fromage, la présence de levure lactique, forme décrite par M. Pasteur, de cellules de saccharomyces et du vibrion butyrique décrit aussi par M. Pasteur, j'ai prélevé quelques centimètres cubes du liquide en fermentation, pour ensemencer deux quantités égales de moût d'orge stérilisé en présence de craie. La première partie est restée au contact de l'air, avec les précautions ordinaires pour éviter les poussières : la fermention est demeurée lactique, j'en ai retiré du lactate de chaux avec quelque peu de butyrate. Je dois à la vérité de dire que je ne m'étais pas préoccupé, au moment de cette détermination, de l'influence des cellules de saccharomyces, pourtant reconnues au début.

Le second moût, dont la fermentation s'est effectuée dans un ballon terminé par un tube à dégagement, permettant au gaz de sortir, mais ne laissant pas l'entrée libre de l'air, n'a été examiné que quelques jours après. Il possédait une odeur éthérée. Soumis à la distillation il m'a fourni une assez forte proportion d'éther butyrique, et d'alcool éthylique mélangé d'alcools supérieurs, et un résidu qui, par évaporation, ne contenait que du butyrate de chaux avec des traces de lactate.

On sait que la levure lactique est aérobie, tandis que ce vibrion butyrique est anaérobie. Dans les conditions ci-dessus, la levure lactique a dû céder le champ au ferment butyrique, et comme par l'influence du saccharomyces il se produisait de l'alcool, ces deux corps à l'état naissant, acide butyrique et alcool, ont échangé leurs éléments pour engendrer du butyrate d'éthyle.

Dans une autre expérience, quelque temps après, j'ai ensemencé du moût d'orge stérilisé, après addition de carbonate de chaux, par le ferment lactique pur, décrit par M. Pasteur, dans un appareil spécial permettant l'entrée de l'air pur, appareil dont je donnerai la description dans un prochain mémoire. La fermentation s'accomplissait lentement, à des températures variant entre 15 et 20°.

Huit jours après j'introduisis dans l'appareil du saccharomyces ellipsoïdeus de culture pure, et de cette fermentation mixte lactico-alcoolique il s'est produit de l'éther lactique.

Je ne présente ces faits à l'appréciation des chimistes que pour prendre date, mais je me propose de continuer l'étude de la production des éthers par voie de fermentation et de consigner ces faits nouveaux avec preuves à l'appui, s'ils me paraissent mériter leur attention.

## N° 102. — Recherches sur la préparation et sur les propriétés de l'aricine; par MM. H. MOISSAN et Ed. LANDRIN.

Sans faire un historique complet de l'aricine, nous rappellerons qu'elle a été découverte par Pelletier et Coriol, qui l'ont retirée d'écorces portant le nom de *quinquina de Cusco* ou *d'Arica;* ces savants regardèrent cette nouvelle substance comme étant un alcaloïde. L'aricine a été étudiée successivement par Wigers, qui la considéra également comme l'alcaloïde d'un quinquina de Cusco; par Manzini, qui lui donna le nom de *cinchovatine;* par Winckler, qui démontra l'identité de cette base avec l'aricine, et enfin par Hesse. Ce dernier savant nia d'abord l'existence de ce nouvel alcaloïde comme espèce définie, puis il l'admit dans un second mémoire et étudia quelques-unes de ses propriétés.

Nous avons été assez heureux pour rencontrer une quantité d'écorce à aricine suffisante pour préparer 2 kilogrammes de cet alcaloïde considéré jusqu'ici comme fort rare.

L'écorce que nous avons traitée était roulée et présentait une teinte grise à l'extérieur et une teinte rougeâtre à l'intérieur. Elle se rapprochait comme caractère et comme apparence, des écorces décrites par A. Bouchardat et Winckler dans leur travail sur l'aricine. Une étude approfondie de cette écorce pourrait seule démontrer si elle appartient au genre cinchona.

Nous ferons remarquer d'abord que notre écorce ne contient ni quinine ni cinchonine. Les premiers auteurs qui avaient étudié l'écorce à aricine ont indiqué la présence de ce nouvel alcaloïde au milieu de ceux du quinquina. De plus, la quantité d'aricine retirée de différentes écorces avait toujours été très faible. Hesse, par exemple, ne retirait d'une écorce de cusco que 0.62 0/0 d'aricine; au contraire, l'écorce que nous possédons en contient jusqu'à 3 et 3.5 0/0, c'est-à-dire 35 grammes par kilogramme.

*Préparation.* — En présence d'une écorce aussi riche en alcaloïde, nous avons dû modifier les procédés de préparation employés jusqu'ici. Après différents essais, nous nous sommes arrêtés à la méthode suivante, qui nous a paru plus simple que celle de Hesse ou des différents chimistes qui s'étaient occupés de la question.

Un kilogramme d'écorce, réduite en poudre grossière, est additionné de 100 grammes de chaux et de 100 grammes de lessive de soude à 40°; on mélange le tout et l'on dessèche incomplètement au bain-marie. La matière est ensuite agitée d'une manière continue pendant une demi-heure en présence de 4 litres d'éther. On décante ce liquide et l'on y ajoute 100 grammes d'une solution d'acide sulfurique au dixième et 60 grammes d'eau distillée. Après une courte agitation, il se sépare immédiatement un sulfate insoluble d'aricine, d'aspect caséeux et de couleur jaunâtre; ce sulfate est mis à part. L'éther qui vient de servir à cette opération est agité à nouveau avec le mélange d'écorce et d'alcali, décanté, repris par de l'acide, et l'on continue le traitement comme précédemment. En général, pour épuiser complètement l'écorce, il faut employer six lavages à l'éther.

Les différentes solutions acides contenant le précipité en suspension sont réunies et, par filtration, le sulfate d'aricine est séparé. Si l'on traite le liquide limpide restant comme résidu par la soude caustique, on en sépare un alcaloïde incristallisable sur lequel nous reviendrons plus tard.

Pour obtenir l'aricine pure, on dissout 150 grammes de sulfate brut dans 5 litres d'eau bouillante. Le liquide très acide obtenu dans ces conditions est neutralisé par de l'ammoniaque, jusqu'à complète précipitation de la base. La solution reste en effet acide jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la précipitation totale. On obtient ainsi 115 grammes d'une matière visqueuse à chaud et qui se prend à froid en une masse friable ayant l'aspect de la résine. Cette matière est pulvérisée et reprise par l'alcool bouillant. 200 grammes de cette substance traitée par 2 litres d'alcool ont fourni de suite 120 grammes d'alcaloïde cristallisé. Cette cristallisation dans l'alcool est répétée deux fois, si besoin en est, jusqu'à ce que l'on obtienne de l'aricine cristallisée tout à fait incolore. Par évaporation de l'alcool qui a servi à la dissolution de l'alcaloïde et après plusieurs cristallisations, on obtient une nouvelle quantité d'aricine.

*Analyse.* — Nous avons dosé le carbone et l'hydrogène dans cet alcaloïde au moyen de l'oxyde de cuivre en opérant la combustion dans un courant continu d'oxygène. L'aricine, en effet, est très difficile à brûler complètement ; la combustion totale exige un temps assez long. Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Carbone........... | 69.83 | 69.92 | 69.85 | 69.82 |
| Hydrogène......... | 6.50 | 6.74 | 6.69 | 6.66 |

Le dosage de l'azote en volume nous a fourni comme résultats :

| | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Azote.................. | 7.07 | 7.17 | 7.26 |

Ces chiffres correspondent à la formule $C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}$, soit en notation atomique $C^{23}H^{26}Az^{2}O^{4}$, qui exigerait :

| | |
|---|---|
| Carbone.................................. | 70,050 |
| Hydrogène................................ | 6,598 |
| Azote.................................... | 7,106 |

Cette formule est celle que Gerhardt avait adoptée pour l'aricine, et elle a été vérifiée depuis par O. Hesse.

*Propriétés physiques.* — L'aricine se présente en beaux cristaux transparents de 5 à 8 millimètres qui, exposés à la lumière solaire, prennent à la longue une légère teinte jaune. Si la purification de l'alcaloïde n'a pas été faite avec soin, cette coloration peut se produire beaucoup plus rapidement. Nous avons aussi remarqué que lorsqu'on cherche à purifier des solutions d'aricine au moyen du noir animal, ce dernier produit agit vraisemblablement comme oxydant, ainsi que l'a démontré M. Cazeneuve, et dans ce cas la solution et ensuite l'aricine obtenue se colorent avec rapidité.

L'aricine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à la température ordinaire et surtout dans l'alcool bouillant. A la température de 15° l'alcool en dissout 10 grammes par litre et 90 grammes à l'ébullition. L'éther en dissout 30 grammes par litre à 15°.

L'aricine fond à la température de 188-189° ; ce point de fusion correspond bien à celui qui a déjà été indiqué pour cet alcaloïde.

Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique (alcool à 95°) a été trouvé de $[\alpha]_D = -58°\,18'$ en tenant compte de la correction de température, et — 58° 17′ sans s'occuper de cette correction. Cette détermination a été faite avec un polarimètre de Laurent en opérant à 16°,6 avec une fiole d'un volume de 99$^{cc}$,967 sur 0$^{gr}$,800 d'alcaloïde. La longueur du tube était de 50 centimètres et la moyenne de huit expériences a fourni comme rotation le chiffre de 2° 20′.

De plus nous ferons remarquer que l'on avait regardé jusqu'ici la solution chlorhydrique comme inactive, tandis que nous avons trouvé qu'elle possède un pouvoir rotatoire inverse de celui de l'alcaloïde. Les alcaloïdes n'ont donné jusqu'ici, comme on le sait, que peu d'exemples de cette inversion du pouvoir rotatoire.

En solution alcoolique (alcool à 95°) chlorhydrique on obtient, en effet, comme pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = -14°30'.$$

Le point de fusion et les pouvoirs rotatoires différencient donc nettement cet alcaloïde de la cusconine, qui lui est isomère.

Enfin nous ajouterons qu'il nous a été possible, par un heureux concours de circonstances, d'identifier notre alcaloïde avec celui de Pelletier et Coriol. Il restait, en effet, dans la collection de chimie organique de l'Ecole de pharmacie de Paris un flacon d'aricine bien cristallisée, quoique un peu jaunie, dont l'étiquette portait la signature de Pelletier. Grâce à l'obligeance de M. Jungfleisch, qui a bien voulu mettre à notre disposition ce curieux échantillon, nous avons pu, après une purification par l'alcool bouillant, nous assurer que le point de fusion et le pouvoir rotatoire étaient identiques pour les deux composés. L'alcaloïde que nous avons isolé correspond donc bien à l'aricine de Pelletier et Coriol.

Nous continuons l'étude des propriétés chimiques de cet alcaloïde.

## N° 103. — Nouvelle préparation de l'oxyfluorure de phosphore ; par M. Henri MOISSAN.

L'oxyfluorure de phosphore, corps gazeux que nous avons préparé le premier en soumettant à l'action de l'étincelle d'induction un mélange de quatre volumes de trifluorure de phosphore et de deux volumes d'oxygène, peut s'obtenir par un procédé chimique beaucoup plus rapide. Il suffit de faire réagir dans un appareil en métal l'oxychlorure de phosphore sur le fluorure de zinc anhydre et non calciné. Le dégagement gazeux commence à froid et est accéléré par une légère élévation de température ; il se produit du chlorure de zinc et de l'oxyfluorure de phosphore.

Le fluorure de zinc employé dans cette réaction a été obtenu en traitant le carbonate de zinc par l'acide fluorhydrique pur en excès.

On évapore à sec et l'on sèche à l'étuve à 300°.

Cette préparation doit être disposée de la façon suivante : Un tube à essai en laiton contenant le fluorure de zinc est fermé par un bouchon de liège paraffiné qui porte un tube à brome et un tube à dégagement en plomb. Dans le tube à robinet se trouve l'oxychlorure de phosphore qui devra tomber par petites quantités sur le fluorure de zinc. Le tube abducteur en plomb est réuni à un autre tube de laiton maintenu dans un mélange réfrigérant à — 20°, afin de condenser la majeure partie de l'oxyfluorure de phosphore entraînée à l'état de vapeurs. Enfin un tube de verre rempli de fluorure de zinc arrête les dernières traces d'oxychlorure et le gaz est recueilli sur le mercure. On le conserve dans des flacons de verre bouchés à l'émeri, ainsi que l'a indiqué M. Berthelot dans ses recherches sur les gaz.

Pour que la réaction se produise avec facilité, il est utile de chauffer jusqu'à 40 ou 50° et d'ajouter un léger excès d'oxychlorure de phosphore. Nous ferons remarquer toutefois que cette élévation de température doit se faire avec précaution, sans quoi le dégagement peut devenir très rapide et produire une explosion.

Nous rappellerons que MM. Thorpe et Hambly (1) ont indiqué récemment un procédé de préparation de ce corps gazeux qui consiste à chauffer un mélange intime de cryolithe et d'acide phosphorique.

L'oxyfluorure de phosphore préparé par l'oxychlorure et le fluorure de zinc est un corps gazeux absorbable par l'eau, qui le décompose, fumant à l'air, et présentant les propriétés que nous avons indiquées précédemment.

Le dosage du phosphore dans ce corps gazeux a été fait de la façon suivante : On a absorbé, par la potasse pure, un volume déterminé du gaz, volume qui a été ramené à 0 et à 760°. Le liquide, évaporé à sec dans une capsule de platine, est traité par un mélange d'azotate de potasse et d'azotate de soude en fusion. On reprend par l'eau ; on acidifie par l'acide azotique, et l'on précipite par le nitro-molybdate d'ammoniaque. Le précipité obtenu est mis en solution et tout l'acide phosphorique est enfin précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On calcine ce résidu, puis on le reprécipite par l'ammoniaque pour éliminer l'excès de magnésie entraîné, et de ce dernier poids de pyrophosphate on déduit la quantité de phosphore contenue dans le volume gazeux.

---

(1) Sur l'oxyfluorure, par MM. Thorpe et Hambly (*Journal of the chemical Society*, t. 55, p. 759).

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

| | | | | Théorie. |
|---|---|---|---|---|
| Ph 0/0............. | 29.20 | 29.40 | 29.95 | 29.80 |

Enfin la densité théorique de l'oxyfluorure de phosphore serait de 3,63 ; nous avons trouvé les chiffres 3,68 ; 3,69 et 3,71.

## N° 104. — A propos de la température critique ;

### par M. Philippe A. GUYE.

Les travaux de M. van der Waals, de M. Sarrau et de Clausius ont montré toute l'importance que peuvent avoir la température critique et la pression critique considérées comme constantes caractéristiques des corps. En ce qui concerne plus particulièrement la chimie, j'ai fait voir récemment (1) que le coefficient critique, ou rapport de la température critique absolue à la pression critique, peut servir à la détermination du poids moléculaire des corps au point critique.

Ces diverses constantes pouvant ainsi devenir dans certains cas d'une application directe pour la chimie, il ne paraîtra pas inutile de signaler les propriétés qui peuvent contribuer à en préciser la notion. C'est dans ce but que je me permets d'attirer ici l'attention sur la température critique.

Dans les tableaux reproduits ci-après, j'ai simplement comparé les températures critiques absolues $(273 + \theta)$ aux températures absolues d'ébullition dans le vide de 20 millimètres $(273 + t_1)$, et sous la pression ordinaire d'une atmosphère $(273 + t_2)$. On a donc par définition :

$$\frac{273+\theta}{273+t_1}=r_1 \qquad\qquad \frac{273+\theta}{273+t_2}=r^2.$$

Les observateurs auxquels sont empruntées les données numériques consignées dans ces deux tableaux ont été désignés par les abréviations suivantes :

---

(1) Voir *C. R.*, t. **110**, p. 141 et 1123 ; *Arch. de Genève* (3), t. **23**, p. 197, ainsi qu'un mémoire complet devant paraître prochainement dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

| | | | |
|---|---|---|---|
| MM. Andrews | Ad. | MM. Ramsay | R. |
| Ansdell | As. | Ramsay et Young | R. Y. |
| Clausius | Cl. | Regnault | Rg. |
| Dewar | D. | Richardson | Ri. |
| Hannay | H. | Sajotschewski | Sj. |
| Janssen | J. | Schumann | Sch. |
| Kahlbaum | K. | Vincent et Chappuis | V. C. |
| Nadesjdine | N. | Van der Waals | Vd. W. |
| Olzewski | O. | Wroblewski | W. |
| Paulewski | P. | Young | Y. |
| Raoult Pictet | R. P. | | |

Les températures critiques $273 + \theta$ et les températures d'ébullition sous la pression atmosphérique $(273 + t_2)$ sont toutes des données d'expérience. Il en est de même de la plupart des températures d'ébullition sous la pression de 20 millimètres $(273 + t_1)$; seules les températures marquées du signe * sont obtenues par extrapolation des valeurs des tensions de vapeur fournies par l'expérience. Dans ces cas, j'ai fait usage, soit de la formule de Dühring (1), soit de celle de MM. Ramsay et Young (2). L'erreur possible que comporte l'emploi de ces formules ne peut dépasser 2° et ne provient alors que de l'incertitude sur les données expérimentales employées pour faire l'extrapolation. Lorsque ces dernières sont déterminées avec soin, la formule de MM. Ramsay et Young conduit à des résultats exacts à deux ou trois dixièmes de degré près. Du reste, toutes les températures extrapolées dont j'ai fait usage se trouvent à moins de 20° en dessous des températures les plus basses auxquelles les tensions de vapeur aient été mesurées.

(1) $t' = R + qt$. Cette formule ne doit être appliquée que pour les extrapolations très courtes.

(2) $R = R' + c(t - t')$.

TABLEAU I.

### TABLEAU I.

| CORPS. | $273 + d$. | OBSERVATEURS. | $273 + t_1$. | OBSERVATEURS. | $273 + t_2$. | $r_1$. | $r_2$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Oxygène | 155 | O. | 66 | O. | 92 | 2,3 | 1,7 |
| | 155 | W. | 73 | W. | » | 2,1 | » |
| Azote | 127 | O. | 66 | O. | 79 | 1,9 | 1,8 |
| | 127 | W. | 62 * | W. | » | 2,0 | » |
| Oxyde de carbone | 133 | W. + O. | 59 | O. | 83 | 2,3 | 1,6 |
| | » | » | 69 * | W. | » | 1,9 | » |
| Bioxyde d'azote | 179,5 | O. | 97 | O. | 119 | 1,9 | 1,5 |
| Protoxyde d'azote | 309 | D. + J. | 140 | R. P. | 185 | 2,2 | 1,7 |
| Éthylène | 282 | v. d. W. | 130 | O. | 170 | 2,2 | 1,7 |
| Acide carbonique | 304 | Ad. | 147 | R. P. | 188 | 2,0 | 1,6 |
| Chlorure de silicium | 503 | M. | 248 * | Rg. | 332 | 2,0 | 1,5 |
| Bromure d'éthyle | 509 | P. | 235 * | Rg. | 312 | 2,2 | 1,6 |
| Tétrachlorure de carbone | 556 | Y. | 266 | Rg. | 350 | 2,1 | 1,6 |
| Benzène | 562 | Y. | 268 | Y. | 353 | 2,1 | 1,6 |
| Trichlorure de phosphore | 558 | P. | 261 | Rg. | 349 | 2,1 | 1,6 |
| Toluène | 594 | P. | 292 | K. | 384 | 2,0 | 1,5 |
| Eau | 605 | Cl. | 295 | Rg. | 373 | 2,1 | 1,6 |
| Acide acétique | 594,5 | P. | 303 | R. Y. | 391 | 2,0 | 1,5 |
| Acide propionique | 613 | P. | 327 | Ri. | 411 | 1,9 | 1,5 |
| Alcool méthylique | 513 | R. Y. | 266,5 | R. Y. | 339 | 1,9 | 1,5 |
| Alcool éthylique | 517 | R. Y. | 280 | R. Y. | 351 | 1,9 | 1,5 |
| Alcool propylique normal | 537 | R. Y. | 298 | R. Y. | 370 | 1,8 | 1,5 |
| Alcool isobutylique | 538 | N. | 307 | Ri. | 381 | 1,7 | 1,4 |
| Fluorobenzène | 560 | Y. | 272 | Y. | 358 | 2,1 | 1,6 |
| Chlorobenzène | 634 | Y. | 308 | Y. | 405 | 2,1 | 1,6 |
| Bromobenzène | (1) 670 | Y. | 327 | Y. | 429 | 2,1 | 1,6 |
| Iodobenzène | (1) 721 | Y. | 351 | Y. | 461 | 2,1 | 1,6 |
| Brome | 575 | N. | 257 | R. Y. | 332 | 2,2 | 1,7 |
| Formiate d'éthyle | 506 | N. | 254 * | Sch. | 328 | 2,0 | 1,5 |
| Formiate de propyle | 540 | N. | 268 * | Sch. | 354 | 2,0 | 1,5 |
| Acétate de méthyle | 506 | N. | 260 * | Sch. | 331 | 1,9 | 1,5 |
| Acétate d'éthyle | 523 | N. | 266 * | Sch. | 350 | » | 1,5 |
| Acétate de propyle | 549 | N. | 286 * | Sch. | 374 | 1,9 | 1,5 |
| Acétate d'isobutyle | 561 | N. | 298 * | Sch. | 389 | 1,9 | 1,4 |
| Propionate de méthyle | 329 | N | 264 * | Sch. | 353 | 2,0 | 1,5 |
| Propionate d'éthyle | 545 | N. | 288 * | Sch. | 371 | 1,9 | 1,5 |
| Propionate de propyle | 578 | P. | 308 * | Sch. | 395 | 1,9 | 1,5 |
| Propionate d'isobutyle | 592 | P. | 320 * | Sch. | 409 | 1,8 | 1,4 |
| Butyrate de méthyle | 551 | N. | 300 * | Sch. | 375 | 1,9 | 1,3 |
| Butyrate d'éthyle | 566 | N. | 304 * | Sch. | 393 | 1,9 | 1,4 |
| Butyrate de propyle | 600 | P. | 319 * | Sch. | 417 | 1,9 | 1,4 |
| Isobutyrate de méthyle | 547 | P. | 279 * | Sch. | 365 | 2,0 | 1,5 |
| Isobutyrate d'éthyle | 553 | N. | 292 * | Sch. | 383 | 1,9 | 1,4 |
| Isobutyrate de propyle | 589 | P. | 312 * | Sch. | 406 | 1,9 | 1,5 |
| Valérate d'éthyle | 567 | N. | 322 * | Sch. | 390 | 1,8 | 1,5 |
| Acétal | 527 | P. | 293 | K. | 377 | 1,9 | 1,4 |
| Formiate d'isobutyle | 551 | N. | 289 * | Sch. | 371 | 1,9 | 1,5 |

(1) Détermination indirecte.

TABLEAU II.

| CORPS. | $273 + d$. | OBSERVATEURS. | $273 + t_2$. | $r_2$. |
|---|---|---|---|---|
| Ammoniaque | 404 | V. C. | 233 | 1,7 |
| Acide sulfureux | 428 | Sj. | 263 | 1,6 |
| Chloroforme | 533 | Sj. | 334 | 1,6 |
| Éther éthylique | 467 | R. Y. | 308 | 1,5 |
| Tétrachlorure d'étain | 556 | Y. | 393 | 1,4 |
| Oxyde de méthyle | 403 | N. | 249 | 1,6 |
| Oxyde de méthyl-éthyle | 441 | N. | 284 | 1,6 |
| Cyanogène | 397 | D. | 252 | 1,6 |
| Acide chlorhydrique | 324,5 | V. C. | 193 | 1,7 |
| Chlorure de méthyle | 414,5 | V. C. | 249 | 1,7 |
| Chlorure d'éthyle | 455,5 | V. C. | 286 | 1,6 |
| Chlorure de propyle | 494 | V. C. | 320 | 1,5 |
| Thiophène | 590 | P. | 357 | 1,7 |
| Monométhylamine | 428 | V. C. | 271 | 1,6 |
| Diméthylamine | 436 | V. C. | 281 | 1,6 |
| Triméthylamine | 433,5 | V. C. | 282 | 1,5 |
| Mono-éthylamine | 450 | V. C. | 292 | 1,5 |
| Diéthylamine | 489 | V. C. | 330 | 1,5 |
| Triéthylamine | 532 | V. C. | 362 | 1,5 |
| Propylamine | 491 | V. C. | 322 | 1,5 |
| Dipropylamine | 550 | V. C. | 370 | 1,5 |
| Isoamylène | 464 | N. | 310 | 1,5 |
| Hydrogène sulfuré | 373 | D. | 211 | 1,8 |
| Chlore | 414 | D. | 239 | 1,7 |
| Sulfure de carbone | 545 | Sj. | 319 | 1,7 |
| Chlorure d'éthylène | 561 | N. | 356 | 1,6 |
| Chlorure d'éthylidène | 523 | N. | 330 | 1,6 |
| Méthylal | 497 | P. | 337 | 1,5 |
| Alcool isopropylique | 508 | N. | 356 | 1,4 |
| Acétone | 506 | Sj. | 330 | 1,5 |

Ce n'est pas ici le lieu d'exposer les conséquences qu'on pourrait tirer de ces chiffres pour la vérification des théories de M. van der Waals. Je me borne à rappeler que d'après les lois des états correspondants établies par le savant hollandais, les quantités $r_1$ et $r_2$ ne peuvent être rigoureusement des constantes. C'est cependant un fait digne de remarque que ces quantités oscillent entre des limites aussi resserrées, qui sont : 1,7 et 2,3 pour $r_1$, avec une valeur moyenne de 2,0, et 1,8 et 1,4 pour $r_2$, avec une valeur moyenne de 1,55. On peut donc conclure, en comptant toutes les températures depuis le zéro absolu, que :

1° La température critique est *approximativement* égale à deux fois la température d'ébullition dans le vide (de 20 millimètres) ;

2° La température critique est *approximativement* égale à

1,55 fois la température d'ébullition sous la pression atmosphérique.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

## Nº 105. — Sur les hydrures de fluorène;

par M. Philippe A. GUYE.

Les produits d'hydrogénation du fluorène ont été étudiés pour la première fois par MM. Berthelot et Barbier (1). Plus récemment, MM. Liebermann et Spiegel (2) ont signalé un perhydrure de la formule $C^{13}H^{10}.H^{12}$.

Ces savants ont porté leur attention sur les corps qui prennent naissance lorsqu'on traite le fluorène par un excès d'acide iodhydrique employé seul ou en présence de phosphore rouge.

Comme complément à des recherches sur l'action réductrice de l'acide iodhydrique (3), j'avais entrepris de préparer des hydrures de fluorène moins riches en hydrogène que ceux obtenus jusqu'à présent. D'autres travaux m'empêchant actuellement de poursuivre cette étude, je crois cependant bien faire d'en publier les premiers résultats.

Chauffé pendant sept à huit heures en tube scellé, à 250-260°, avec l'acide iodhydrique et le phosphore rouge (proportions par tube: 3gr,6 $C^{13}H^{10}$, 3gr Ph, 8gr,5 à 9gr solution IH, $d = 1,7$), le fluorène se transforme en un liquide représentant environ les 85 centièmes de son poids.

Ce liquide peut être séparé et distillé directement. Mais il y a quelque avantage à extraire par l'éther le contenu des tubes scellés, à évaporer ensuite ce dissolvant et à séparer par une distillation fractionnée les hydrocarbures qui constituent le résidu d'évaporation de la solution éthérée. Pour mener à bonne fin cette distillation, il convient d'introduire dans le ballon un peu de sodium métallique. On retient ainsi les traces d'iode qui restent dans le mélange.

Le fluorène employé dans une première série d'expériences fondait à 112°. Malgré ce caractère apparent de pureté, il contenait un peu de phénanthrène, ainsi que j'ai pu le constater dans la suite de ces recherches. Les produits d'hydrogénation ont donc été séparés, par distillation fractionnée, en trois portions :

1° Un hydrocarbure liquide passant entre 254-256° (thermomètre dans la vapeur jusqu'à 160°, H = 727) auquel l'analyse assigne la formule d'un décahydrure de fluorène :

---

(1) Berthelot et Barbier, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. 7, p. 510.

(2) Liebermann et Spiegel, *Chem. Ber.*, t. 22, p. 779.

(3) Guye, *Arch. des sc. de Genève*, 1884.

| | Trouvé. | | Calculé pour $C^{13}H^{10}.H^{10}$. |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C .................... | 88.3 | 88.6 | 88.6 |
| H .................... | 11.4 | 11.5 | 11.4 |

C'est un corps plus léger que l'eau, très soluble dans l'éther et la benzine, possédant une odeur pénétrante voisine de celle du diphénylméthane, un peu fluorescent (violet) ; encore liquide à — 15°, il se prend instantanément en une masse cristalline blanche lorsqu'on le plonge dans une enceinte refroidie à — 73° par un bain d'acide carbonique solide. Cet hydrure est oxydable à l'air libre, mais beaucoup moins que les hydrures de naphtaline.

2° Un hydrocarbure liquide, distillant entre 272 et 275°, qui, par tous ses caractères, ressemble beaucoup au précédent, mais dont la composition centésimale est celle d'un octohydrure de fluorène :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{13}H^{10}.H^{8}$. |
|---|---|---|
| C ............................ | 89.4 | 89.7 |
| H ............................ | 10.5 | 10.3 |

Sa densité de vapeur a été déterminée par la méthode de V. Meyer à la température d'ébullition de la diphénylamine :

| Densité trouvée. | Calculée pour $C^{13}H^{10}.H^{8}$. |
|---|---|
| 5.9 | 6.0 |

3° Un hydrocarbure liquide bouillant vers 290°, qui donne à l'analyse des résultats conformes à ceux que réclame la formule d'un octohydrure de phénanthrène :

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{14}H^{10}.H^{8}$. |
|---|---|---|
| C ............................ | 90.0 | 90.3 |
| H ............................ | 10.0 | 9.7 |

Ce corps doit être l'octohydrure de phénanthrène volatil en dessous de 300°, signalé par M. Graebe (1).

Tandis que les deux premiers composés constituaient la majeure partie du produit brut de la réaction, le dernier n'a été obtenu qu'en petite quantité. Voici les motifs qui me font cependant admettre que le liquide bouillant vers 290° est bien un dérivé du phénanthrène.

---

(1) GRAEBE, *Liebig's Annalen*, t. 67, p. 140.

D'une part, la présence du phénanthrène a été nettement constatée dans le fluorène qui avait servi à ces premières expériences. D'autre part, après avoir soigneusement purifié ce produit par cristallisation et finalement par distillation fractionnée, je l'ai soumis de nouveau à l'action réductrice de l'acide iodhydrique et du phosphore dans les mêmes conditions que précédemment. Je n'ai ainsi obtenu que les deux hydrures de fluorène mentionnés plus haut qui ont été caractérisés par leurs points d'ébullition respectifs et, à titre de contrôle, par l'analyse de l'un d'entre eux, le décahydrure.

| | Trouvé. | Calculé pour $C^{13}H^{10}.H^{10}$. |
|---|---|---|
| C .............................. | 88.2 | 88.6 |
| H .............................. | 11.5 | 11.4 |

Je crois donc pouvoir conclure de l'ensemble de ces résultats que dans les conditions où j'ai opéré le fluorène est nettement transformé en un mélange d'octohydrure et de décahydrure (1).

# ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Action des acides bromhydrique et sulfurique sur les alcools primaires; L. NIEMILOWICZ** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 813-829). — L'auteur s'est proposé d'étudier l'action d'un mélange d'acides sulfurique et bromhydrique sur les alcools primaires, dans le but de préparer ainsi les bromures éthyléniques correspondant aux alcools employés : le mélange des deux acides devant agir de façon à mettre en présence le carbure éthylénique et le brome, tous deux à l'état naissant.

L'auteur a d'abord étudié l'action de l'acide sulfurique sur l'acide bromhydrique seul, en faisant varier les proportions relatives et la température. En employant une solution d'acide bromhydrique d'une densité de 1,490 et de l'acide sulfurique d'une densité de 1,842, il a obtenu les résultats suivants :

---

(1) Ces recherches, commencées au laboratoire de M. Graebe à Genève, ont été achevées au laboratoire de M. Friedel.

| Rapport de l'acide bromhydrique à l'acide sulfurique. | Température de la réaction. | HBr 0/0 décomposé avec mise en liberté de brome. |
|---|---|---|
| 1 : 4 | 0-5° | 74.24 |
| | 25-30° | 65.67 |
| | 55-60° | 62.39 |
| | 105-110° | 60.47 |
| | 165-170° | 38.82 |
| 1 : 10 | 0-5° | 74.88 |
| | 25-30° | 66.24 |
| | 55-60° | 63.41 |
| | 105-110° | 61.89 |
| | 165-170° | 39.84 |

Ayant ainsi déterminé la quantité de brome qui peut être mise en liberté dans des conditions données, on faisait réagir le mélange des deux acides sur l'alcool, dans le sens de l'équation

$$R\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH + SO^4H^2 + Br^2 = R\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br + (SO^4H^2 + H^2O).$$

Cette réaction s'accompagne toujours de réactions secondaires, mais *elle* atteint un maximum à une température déterminée, constante pour chaque alcool, et que l'auteur appelle température de déshydratation.

Cette température est : 60° pour l'alcool propylique, 50° pour l'alcool butylique normal, 40° pour l'alcool isobutylique, 30° pour l'alcool isoamylique.

Le mode opératoire était le suivant : on introduit d'abord dans un ballon la quantité totale de l'acide sulfurique à employer ; puis, ce ballon étant muni des appareils de condensation convenables, on y fait couler par un entonnoir à robinet d'abord quelques centimètres cubes d'acide bromhydrique, puis la totalité de l'alcool à employer ; on ajoute alors de l'acide bromhydrique jusqu'à coloration rouge du liquide, on chauffe à la température de déshydratation jusqu'à décoloration, on laisse refroidir, on rajoute de l'acide bromhydrique jusqu'à coloration rouge, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait employé la totalité des substances mises en réaction.

Voici les résultats obtenus :

Les alcools méthylique et éthylique donnent des bromures de méthyle et d'éthyle sans trace de produits de bromuration plus avancée.

Avec l'alcool propylique normal, on obtient du bromure de propyle, du bromure de propylène (60 0/0 du rendement théorique) et un produit de la formule $C^3H^5Br^3$, bouillant à 125-130° sous 100 millimètres de pression, et à 209-210° à la pression atmosphérique.

L'alcool butylique normal donne : de bromure de butyle, un dibromure $C^4H^8Br^2$ bouillant à 153-154°, et qui n'est pas, par conséquent, du bromure normal; enfin un tribromure $C^4H^7Br^3$ bouillant à 145-150° sous 150 millimètres, et se décomposant vers 220° à la pression ordinaire.

L'alcool isobutylique donne :

Du bromure d'isobutyle $(CH^3)^2$-CH-$CH^2Br$, bouillant à 92°; du bromure de butylène $(CH^3)^2$-CBr-$CH^2Br$ (30 0/0 du rendement théorique), bouillant à 147-150°, et un tribromure $C^4H^7Br^3$, bouillant à 137° sous 100 millimètres, à 180° sous 340 millimètres, et se décomposant vers 200° à la pression atmosphérique.

Enfin, l'alcool isoamylique donne du bromure d'amyle $C^5H^{11}Br$ et un composé tribromé $C^5H^9Br^3$ bouillant à 175° sous 100 millimètres. AD. F.

**Sur le premier oxyde de l'alcool pentatomique dérivé du diallylcarbinol ; S. REFORMATZKY** [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **41**, p. 54-79]. — Lorsqu'on ajoute peu à peu une solution d'acide hypochloreux à du diallylcarbinol refroidi à 0°, jusqu'à odeur persistante d'acide hypochloreux, on obtient une solution qui, après filtration, abandonne à l'éther la dichlorhydrine d'un alcool pentatomique $C^7H^{11}(OH)^3Cl^2$, sous la forme d'un sirop épais, incolore, brunissant peu à peu au contact de l'air.

Chauffée avec de la potasse aqueuse ou avec de l'eau et de l'oxyde de plomb, cette dichlorhydrine se convertit en un composé qui est le premier anhydride de l'alcool pentatomique $C^7H^{11}O(OH)^3$. On isole ce dernier du produit de la réaction, en évaporant à sec au bain-marie après neutralisation exacte, reprenant par l'alcool et précipitant, par l'addition d'un peu d'éther, les matières minérales en dissolution.

Cet anhydride constitue un sirop épais, de saveur faiblement sucrée, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; abandonné dans l'air sec, il finit par cristalliser au bout de plusieurs mois.

Chauffé avec de l'anhydride acétique, il donne une triacétine $C^7H^{11}O(OC^2H^3O)^3$, liquide épais, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, et bouillant à 250-270° sous 130-140 millimètres de pression; sa densité est 1,1858 à 0° et

1,1675 à 20° ; abandonnée dans l'air sec, cette triacétine cristallise aussi au bout de plusieurs mois.

Si l'on chauffe à 120°, pendant huit heures, l'anhydride $C^7H^{11}O(OH)^3$ avec un excès d'anhydride acétique, on le convertit en une pentacétine $C^7H^{11}(OC^2H^3O)^5$, liquide épais et brunâtre.

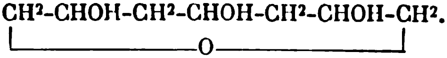
Avec un excès d'anhydride benzoïque à 120°, on obtient de même une pentabenzoïne $C^7H^{11}(OC^7H^5O)^5$, sirop épais qui finit par cristalliser au bout d'un très long temps.

L'oxyde $C^7H^{11}O(OH)^3$ ne fixe pas directement d'eau à 180° ; l'amalgame de sodium et l'eau sont sans action sur lui ; il en est de même de l'aniline.

La réduction par l'acide iodhydrique n'a pas fourni de résultats nets ; non plus que les essais de déshydratation par l'acide sulfurique.

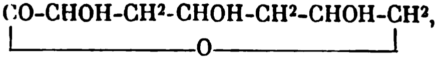
Parmi les agents d'oxydation, l'acide nitrique a seul fourni un résultat : on obtient un peu d'acide oxalique et un acide sirupeux incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'éther, et ayant pour formule $C^7H^{14}O^6$. Cet acide forme un sel de calcium $(C^7H^{13}O^6)^2Ca$, gommeux et incristallisable.

Les faits qui précèdent tendent à faire attribuer à l'anhydride $C^7H^{11}O(OH)^3$ la formule de structure



$$\underbrace{CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2}_{O}.$$

La transformation de cet anhydride en un acide monobasique aurait lieu par une oxydation suivie d'une hydratation. Il se ferait d'abord la lactone



$$\underbrace{CO\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2}_{O},$$

qui fixerait ensuite 1 molécule d'eau, en donnant l'acide

$$CO^2H\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH.$$

AD. F.

**Action du soufre sur la glycérine ; C. H. KEUTGEN** [*Arch. de Pharm.* (3), t. **28**, p. 1-7]. — Lorsqu'on chauffe un mélange de soufre et de glycérine dans un appareil distillatoire, il se fait vers 290-300° une vive réaction ; il se dégage de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'éthylène, et il distille de la glycérine inattaquée, de l'eau, du soufre et un liquide huileux, dense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, et renfermant de l'allylmercaptan $C^3H^5(SH)$ et un composé ayant pour composition $C^6H^{10}S^6$.

Ce dernier corps cristallise dans l'alcool bouillant en prismes rhombiques, rougeâtres, fusibles à 75°,5 ; il commence à se volatiliser à 180°, mais en se décomposant. C'est un *hexasulfure de diallyle* $(C^3H^5)^2S^6$.

L'hydrogène naissant (étain et acide chlorhydrique) le décompose avec formation d'allylmercaptan, de sulfure d'allyle et d'hydrogène sulfuré.

L'oxydation par l'acide nitrique le convertit en sulfoxyde d'allyle $(C^3H^5)^2SO$, liquide sirupeux, jaune, épais, soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude, non volatil sans décomposition, et se prenant à 0° en une masse amorphe.

La solution alcoolique de l'hexasulfure de diallyle donne par le chlorure mercurique en solution alcoolique un précipité amorphe jaune, ayant pour formule $(C^3H^5)^2S^6(HgCl^2)^2$. Avec le chlorure de platine alcoolique, on obtient un précipité rougeâtre, amorphe, renfermant $(C^3H^5)^2S^6PtCl^4$. AD. F.

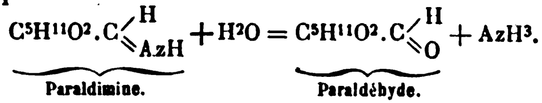
**Sur le tétrabromobiacétyle symétrique; H. F. KELLER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 35). — Le tétrabromobiacétyle $C^4H^2Br^4O^2$ s'obtient en chauffant longtemps à l'ébullition une solution sulfocarbonique de biacétyle avec un excès de brome. Il cristallise dans le sulfure de carbone en grandes lamelles jaunes, fusibles à 95-96°, solubles dans l'éther, le chloroforme et la benzine en donnant des solutions jaunes, solubles dans l'eau bouillante en donnant un liquide incolore dont l'évaporation reproduit les cristaux jaunes. La soude l'altère à chaud ; le nitrate d'argent ammoniacal le décompose à l'ébullition avec dépôt de bromure d'argent.

Le dérivé phénylhydrazinique répond à la formule $C^{16}H^{14}Br^2Az^4O$; il forme des cristaux rouge cinabre, qui brunissent à 185° et qui fondent en se décomposant à 190°.

Les propriétés du tétrabromobiacétyle sont presque identiques avec celles du tétrachlorobiacétyle symétrique obtenu par MM. Lévy et Jedlicka (*Bull.*, t. **50**, p. 293). On peut donc admettre qu'il possède lui aussi une formule symétrique. AD. F.

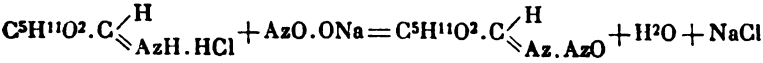
**Préparation de l'hydrazine au moyen de l'aldéhydate d'ammoniaque; Th. CURTIUS et R. JAY** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 740). — L'acide nitreux réagit sur l'aldéhydate d'ammoniaque en donnant un corps que les auteurs appellent *paraldimine*, et dont le dérivé amidé se décompose sous l'influence des acides en paraldéhyde et en hydrazine.

La paraldimine est de la paraldéhyde dans laquelle un oxygène aldéhydique est remplacé par le groupe imide. Cette façon de l'envisager comme de l'*imidoparaldéhyde* se trouve justifiée par ce fait qu'elle se décompose, par fixation d'eau, en paraldéhyde et en ammoniaque



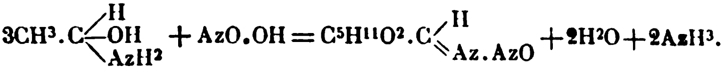
$$\underbrace{C^5H^{11}O^2.C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow AzH\end{matrix}}_{\text{Paraldimine.}} + H^2O = \underbrace{C^5H^{11}O^2.C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow O\end{matrix}}_{\text{Paraldéhyde.}} + AzH^3.$$

Le chlorhydrate de paraldimine, traité par le nitrite de sodium, donne quantitativement la nitrosoparaldimine



$$C^5H^{11}O^2.C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow AzH.HCl\end{matrix} + AzO.ONa = C^5H^{11}O^2.C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow Az.AzO\end{matrix} + H^2O + NaCl$$

Ce dérivé s'obtient aussi en faisant réagir directement l'acide nitreux sur l'aldéhydate d'ammoniaque



$$3CH^3.C\begin{matrix}\nearrow H\\ -OH\\ \searrow AzH^2\end{matrix} + AzO.OH = C^5H^{11}O^2.C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow Az.AzO\end{matrix} + 2H^2O + 2AzH^3.$$

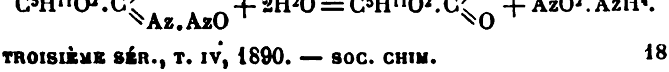
C'est le meilleur procédé de préparation.

*Nitrosoparaldimine.* — Dans un entonnoir à robinet de 2 litres, on introduit 300 grammes d'aldéhyde-ammoniaque dissous dans de l'eau glacée. On fait couler de l'acide sulfurique dilué jusqu'à réaction acide (ajouter 30 à 40$^{cc}$ en excès), puis on traite par 70 grammes de nitrite de sodium en solution aqueuse concentrée et froide. La nitrosamine se sépare sous forme d'une huile jaune qu'on extrait à l'éther.

La solution éthérée est rendue alcaline par du carbonate de sodium, lavée à l'eau et desséchée au moyen du carbonate de potassium. L'éther est ensuite distillé jusqu'à ce que la température du liquide ait atteint 50°. A ce moment, on entraîne la nitrosamine avec la vapeur d'eau, et, après un second traitement à l'éther, on distille dans le vide.

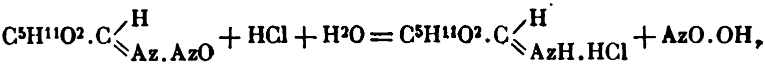
La nitrosoparaldimine passe sous la pression de 35 millimètres à 95° sans décomposition. Elle bout à la pression ordinaire à 170° en se décomposant. C'est un liquide jaune, qui possède une odeur de camphre très prononcée. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine. Il donne avec l'acide sulfurique concentré une belle coloration rouge sang.

Si l'on fait bouillir la nitrosoparaldimine avec des acides étendus, elle se transforme, avec dégagement d'acide nitreux, en paraldéhyde et en nitrite d'ammonium



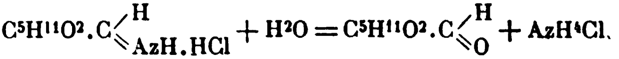
$$C^5H^{11}O^2.C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow Az.AzO\end{matrix} + 2H^2O = C^5H^{11}O^2.C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow O\end{matrix} + AzO^2.AzH^4.$$

*Chlorhydrate de paraldimine* $C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ AzH.HCl\end{matrix}\right.$ — Se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique humide dans une solution éthérée de nitrosoparaldimine



$$C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ Az.AzO\end{matrix}\right. + HCl + H^2O = C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ AzH.HCl\end{matrix}\right. + AzO.OH,$$

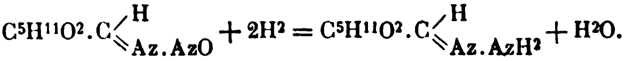
aiguilles incolores qui se dissolvent très facilement dans l'eau en se décomposant :



$$C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ AzH.HCl\end{matrix}\right. + H^2O = C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ O\end{matrix}\right. + AzH^4Cl.$$

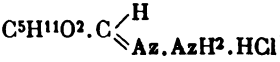
*Paraldimine* $C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ AzH\end{matrix}\right.$. — S'obtient en traitant le chlorhydrate correspondant par de l'oxyde d'argent. Liquide incolore, dont l'odeur rappelle la paraldéhyde. La paraldimine cristallise dans un mélange réfrigérant. Elle bout à 140°.

*Amidoparaldimine* (paraldylhydrazine) $C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ Az\text{-}AzH^2\end{matrix}\right.$. — La nitrosoparaldimine, dissoute dans l'éther et réduite par la poudre de zinc et l'acide acétique, donne de l'amidoparaldimine



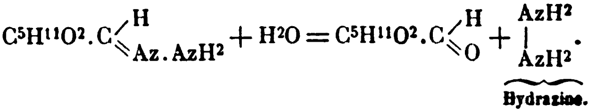
$$C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ Az.AzO\end{matrix}\right. + 2H^2 = C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ Az.AzH^2\end{matrix}\right. + H^2O.$$

Son chlorhydrate cristallise en aiguilles blanches éminemment hygroscopiques :



$$C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ Az.AzH^2.HCl\end{matrix}\right.$$

Si l'on fait bouillir ce chlorhydrate ou sa base avec de l'acide sulfurique étendu, il se produit un dédoublement exprimé par l'équation suivante :



$$C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ Az.AzH^2\end{matrix}\right. + H^2O = C^5H^{11}O^2.C\left\langle\begin{matrix}H\\ O\end{matrix}\right. + \underbrace{\begin{matrix}AzH^2\\ |\\ AzH^2\end{matrix}}_{\text{Hydrazine.}}.$$

On peut également obtenir l'hydrazine en réduisant la nitrosoparaldimine avec de la poudre de zinc et de l'acide sulfurique dilué.

Dans les deux cas, on obtient de mauvais rendements en hydrazine. E. E.

**Action de l'éther diazo-acétique sur les éthers des acides non saturés; Ed. BUCHNER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 701). — Lorsqu'on fait réagir l'éther acrylique sur l'éther diazo-acétique, il se produit une réaction analogue à celle obtenue avec les acides fumarique et cinnamique ; il se forme d'abord un produit d'addition

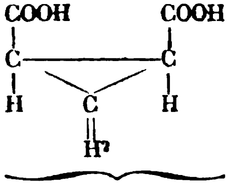
$$\underbrace{CH^2{=}CH.COOCH^3}_{\text{Éther acrylique.}} + \underbrace{CH.Az^2.COOCH^3}_{\text{Éther diazoacétique.}} = \underbrace{C^3H^4Az^2.(COOCH^3)^2}_{\text{Éther acryldiazoacétique.}}.$$

Si l'on chauffe cet éther $C^3H^4Az^2(COOCH^3)^2$ à 160-180° pendant quarante minutes, l'azote se dégage en quantité théorique, et l'huile qui reste comme résidu donne, par distillation fractionnée, un produit qui passe à 205-215°. Il renferme deux acides répondant à la formule $C^5H^6O^4$, et qu'on peut séparer en utilisant leur différence de solubilité dans l'éther et dans l'eau. L'un est un nouvel acide *triméthylènedicarbonique*, fondant à 175° ; l'autre est identique avec l'acide *glutaconique*, fondant à 138°.

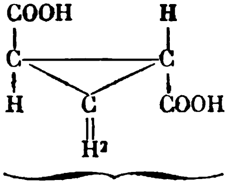
On connaît deux acides triméthylènedicarboniques : l'un a été préparé par Fittig, c'est l'acide 1-1-dicarbonique, appelé aussi acide vinylmalonique ; l'autre, celui de Conrad et Guthzeit, est l'acide 1-2-dicarbonique, fondant à 139°.

L'acide obtenu par l'auteur est différent des acides mentionnés plus haut.

D'après la théorie de Le Bel et Van't Hoff, on peut supposer deux acides 1-2-dicarboniques, représentés par les schémas suivants :



Acide fondant à 139°.



Nouvel acide fondant à 175°.

La seconde figure correspondrait au nouvel acide. Il se sépare de l'eau en cristaux rhombiques qui ne renferment pas d'eau de cristallisation.

Le chlorure d'acétyle ne l'anhydrise pas. Il résiste à l'action oxydante du permanganate de potassium et à l'action réductrice de l'amalgame de sodium. Ses deux isomères mentionnés précédemment possèdent d'ailleurs, vis-à-vis de ces réactifs, une résistance semblable.

Au contraire, l'acide glutaconique s'anhydrise par l'action du chlorure d'acétyle ; le permanganate de potassium l'oxyde très rapidement, et l'amalgame de sodium le transforme en acide glutarique.

E. E.

**Action de l'éther sodium-malonique sur la tribromotrinitrobenzine L. JACKSON** et **D. MOORE** (*American chem. Journ.*, t. **18**, p. 7). — Les auteurs espéraient, en faisant agir l'éther sodium-malonique sur la tribromotrinitrobenzine, remplacer chaque Br par $CH(COOC^2H^5)^2$ et, par réduction de ce composé, obtenir une sorte de triple indol : 3 molécules de pyrrol unies et formant un noyau central $C^6H^6$. Leur prévision ne s'est pas réalisée ; 2 atomes de brome seulement ont été remplacés, l'un par $CH(COOC^2H^5)^2$ ; l'autre, par de l'hydrogène. Ils ont donc obtenu l'éther bromotrinitrophénylmalonique

$$C^6HBr(AzO^2)^3CH(COOC^2H^5)^2.$$

*Éther bromotrinitrophénylmalonique.* — 10 grammes de tribromotrinitrobenzine sont dissous dans 100 centimètres cubes de benzine. On y ajoute 10gr,6 d'éther malonique, qu'on convertit préalablement en éther sodium-malonique, et qu'on dissout dans 75 centimètres cubes d'alcool absolu. On laisse réagir quarante à soixante heures à la température ordinaire. Le mélange devient rouge et fonce ensuite sans cesse. On ajoute de l'eau et de l'acide, puis on distille la couche d'éther et de benzine et on purifie enfin le produit par cristallisations dans l'alcool chaud.

Ce composé cristallise en minces aiguilles blanches, fondant à 104-105°. Chauffé à 160°, il devient rouge foncé et dégage des gaz. Il est insoluble dans l'eau froide, très légèrement soluble dans l'eau chaude, insoluble dans la ligroïne, légèrement soluble dans l'éther, facilement soluble dans les alcools méthylique et éthylique chauds, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique cristallisable, très facilement soluble dans le chloroforme et l'acétone. L'acide chlorhydrique est sans action sur lui. L'acide sulfurique le dissout sans coloration. L'action de l'acide nitrique sur ce corps a été l'objet d'une étude spéciale.

*Sel de sodium* $C^6HBr(AzO^2)^3CNa(COOC^2H^5)^2$. — S'obtient soit en faisant digérer une solution alcoolique de l'éther avec du carbonate de sodium, soit en faisant agir une solution alcoolique de soude caustique ou d'éthylate de sodium sur un excès d'une solution alcoolique de l'éther. C'est une masse amorphe rouge foncé, soluble dans les alcools méthylique et éthylique, l'eau, l'acétone, assez soluble dans l'éther, légèrement soluble dans le chloroforme, insoluble dans la benzine et la ligroïne.

*Sel de cuivre.* — S'obtient en ajoutant une solution aqueuse de sulfate de cuivre à une solution alcoolique du sel de sodium ; on extrait ensuite le sel de cuivre par l'éther. Celui-ci laisse par évaporation une masse rouge qui, lorsqu'on la chauffe, détone en produisant une flamme bleue. Il est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool froid, soluble à chaud, et la solution jaune obtenue laisse déposer le sel en cristaux rhombiques ; il est très soluble dans la benzine et le chloroforme, insoluble dans la ligroïne.

*Mode de formation de l'éther bromotrinitrophénylmalonique.* — Les auteurs ont constaté, dans l'action de l'éther sodiummalonique sur la tribromotrinitrobenzine, la formation d'éther acétylènetétracarbonique, et ils traduisent la réaction par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
&C^6Br^3(AzO^2)^3 + 3CHNa(COOC^2H^5)^2 \\
&\quad = C^6Br^2(AzO^2)^3CH(COOC^2H^5)^2 + NaBr + 2CHNa(COOC^2H^5)^2 \\
&\quad = C^6Br^2(AzO^2)^3CNa(COOC^2H^5)^2 + CH^2(COOC^2H^5)^2 \\
&\qquad + CHNa(COOC^2H^5)^2 + NaBr \\
&\quad = C^6HBr(AzO^2)^3CNa(COOC^2H^5)^2 + CHBr(COOC^2H^5)^2 \\
&\qquad + CHNa(COOC^2H^5)^2 + NaBr \\
&\quad = C^6HBr(AzO^2)^3CNa(COOC^2H^5)^2 + C^2H^2(COOC^2H^5)^4 + 2NaBr.
\end{aligned}$$

En pratique, on obtient un rendement de 64 0/0 du rendement théorique.

*Action de l'acide nitrique.* — Si on mélange 1 gramme d'éther avec 2 ou 3 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,36, on n'observe rien à froid ; mais, en chauffant au bain-marie pendant quelques minutes, l'éther et l'acide se colorent en rouge vif intense. On obtient finalement une masse visqueuse rouge que, par plusieurs traitements successifs à l'acide nitrique, on convertit en une masse cristalline rouge. Les auteurs n'ont pas obtenu des résultats suffisamment probants, et ils se proposent de reprendre l'étude des produits formés dans cette réaction.

*Action de l'acide sulfurique.* — En faisant bouillir, au réfrigérant ascendant, 2 grammes d'éther avec de l'acide sulfurique de densité 1,44, les auteurs ont obtenu un corps cristallin, fondant à 143-144°, et qui n'est autre que le métabromotrinitrotoluène. Les auteurs pensent qu'il se forme d'abord de l'acide bromotrinitrophénylacétique $C^6HBr(AzO^2)^3CH^2COOH$, qui se dédouble ensuite en $CO^2$ et $C^6HBr(AzO^2)^3CH^3$. La formation de cette substance permettrait d'établir la constitution de l'éther bromotrinitrophénylmalonique, s'il pouvait y avoir doute. Celle-ci est :

$$CH(COOC^2H^5)^2,\ AzO^2,\ Br,\ AzO^2,\ H,\ AzO^2;\ 1, 2, 3, 4, 5, 6.$$

*Ether trinitrophénylènedimalonique*

$$C^6H(AzO^2)^3[CH(COOC^2H^5)^2]^2.$$

S'obtient par l'action de l'éther sodium-malonique sur l'éther bromotrinitrophénylmalonique. On fait bouillir le mélange, en solution alcoolique, au réfrigérant ascendant. Il cristallise de sa solution alcoolique en longs prismes incolores, fondant à 123°, insolubles dans l'eau froide ou bouillante, dans la ligroïne, peu solubles dans les alcools méthylique et éthylique froids, facilement solubles à chaud ; très légèrement solubles dans le sulfure de carbone; solubles dans l'éther et l'acide acétique cristallisable ; facilement solubles dans la benzine, le chloroforme et l'acétone. Traité par une solution aqueuse de soude caustique, la couleur de ce corps devient rouge et il ne se dissout pas. L'acide sulfurique concentré le dissout sans le colorer. L'acide chlorhydrique est sans action sur lui, et l'acide nitrique le convertit en une masse visqueuse jaune, cette dernière réaction est analogue à celle obtenue avec l'éther bromotrinitrophénylmalonique. X. R.

**Sur quelques dérivés nitrés du métabromotoluène ; W.-B. BENTLEY** et **W.-H. WARREN** (*American chem. Journ.*, t. **12**, p. 1). — Les auteurs se proposent en premier lieu d'établir la constitution du *métabromodinitrotoluène*. Grete, qui a décrit le premier ce corps, l'a obtenu par l'action de l'acide nitrique fumant sur le métabromotoluène et lui a attribué la constitution $CH^3, AzO^2, Br, AzO^2$ ; 1, 2, 3, 4, en se basant sur l'identité de la bromotoluidine obtenue par réduction de son bromonitrotoluène avec celle obtenue dans l'action du brome sur l'orthoacétotoluide. Mais Nevile et Winther ont montré qu'en remplaçant dans la métabromorthotoluidine (fusible à 55-56°) le groupe $AzO^2$ par Br, on obtenait un dibromotoluène liquide, qui, par oxydation, fournissait l'acide dibromobenzoïque fondant à 151-153°, et déjà préparé par Richter en partant de la paradibromobenzine. Les auteurs ont cherché à établir la position du deuxième groupe $AzO^2$, qui pouvait être en ortho ou en para, par rapport au groupe $CH^3$. Pour cela, ils ont chauffé le métabromodinitrotoluène avec une solution alcoolique d'ammoniaque, à 100°, pendant douze heures, en tubes scellés. Ils ont ainsi obtenu une dinitrotoluidine, fondant à 193-194°. Hepp a obtenu par l'action de l'ammoniaque sur son γ-trinitrotoluène une dinitrotoluidine fondant à cette température, mais la constitution de ce γ-trinitrotoluène n'a pas été déterminée. D'un autre côté, Staedel et Kolb ont préparé une dinitrotoluidine en partant de l'éther du dinitrocrésylol ; ils ont déterminé la constitution ($CH^3, AzH^2, AzO^2, AzO^2$ ; 1, 3, 4, 6), mais n'ont pas donné son point de fusion. Ne pouvant ainsi établir d'analogie certaine, les auteurs ont converti alors leur dinitrotoluidine en dinitrotoluène. Ils ont obtenu un dinitrotoluène fondant à 71°, qui est, par conséquent, l'orthoparadinitrotoluène. Par suite, ils attribuent à leur bromodinitrotoluidine la constitution $CH^3$, Br, $AzO^2$, $AzO^2$; 1, 3, 4, 6, d'où il résulte que ce corps est identique à celui décrit par Staedel et Kolb. Cette dinitrotoluidine fond, comme on l'a vu, à la même température que celle obtenue par Hepp. Pour établir d'une manière plus certaine l'identité de ces deux substances, les auteurs ont préparé les dinitrophényltoluidines correspondantes, qui fondent toutes deux à 142°. Le γ-trinitrotoluène de Hepp a donc la constitution $CH^3$, $AzO^2$, $AzO^2$, $AzO^2$ ; 1, 3, 4, 6.

*Métabromotrinitrotoluène.* — On l'obtient en traitant le métabromodinitrotoluène par un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique concentré. Il cristallise d'une solution alcoolique en petites aiguilles blanches, fondant à 143°, insolubles dans l'eau, la ligroïne, presque insolubles dans l'alcool froid, difficilement à chaud, légèrement solubles dans le sulfure de carbone, solubles dans l'éther, l'alcool méthylique, la benzine et le chloroforme.

Pour déterminer, dans ce composé, la situation occupée par le troisième groupe $AzO^2$, les auteurs ont préparé la trinitrotoluidine par l'action de la solution alcoolique d'ammoniaque à froid. La trinitrotoluidine obtenue fond à 136°, de même que celle préparée par Nölting et Salis, et à laquelle ces auteurs ont assigné la constitution $CH^3$, $AzO^2$, $AzH^2$, $AzO^2$, $AzO^2$; 1, 2, 3, 4, 6. Cette constitution est confirmée par le fait que l'éther bromotrinitrophénylmalonique est converti par ébullition avec l'acide sulfurique en métrabromotrinitrotoluène fondant à 143°. Or, comme cet éther est préparé avec la tribromotrinitrobenzine symétrique Br, $AzO^2$, Br, $AzO^2$, Br, $AzO^2$; 1, 2, 3, 4, 5, 6, il ne peut avoir d'autre constitution que $CH(COOC^2H^5)^2$, $AzO^2$, Br, $AzO^2$, $AzO^2$; 1, 2, 3, 4, 5, 6, ce qui conduit à la constitution donnée pour le métabromotrinitrotoluène.

*Anilidotrinitrotoluène.* — Se prépare en traitant 1 molécule de métabromotrinitrotoluène par 2 molécules d'aniline. Ce corps cristallise, d'un mélange d'alcool et de benzine, en lamelles jaunes brillantes, fondant à 151°, insolubles dans l'eau et la ligroïne, difficilement solubles dans les alcools éthylique et méthylique, solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique cristallisable et l'acétone. Son dissolvant le mieux approprié est formé d'un mélange de 5 parties d'alcool et de 1 partie de benzine. Il se dissout dans une solution aqueuse de soude caustique en donnant une coloration rouge, et l'acide chlorhydrique le reprécipite inaltéré de cette solution. L'acide sulfurique et l'acide nitrique concentré le dissolvent. Sa constitution est :

$CH^3, AzO^2, C^6H^5AzH^2, AzO^2, AzO^2$; 1, 2, 3, 4, 6. x. r.

**Sur le sulfure o.-nitrobenzylique et ses dérivés ; R. JAHODA** (*Mon. f. ch.*, t. **10**, p. 874-884). — Une solution alcoolique de chlorure d'o.-nitrobenzyle, additionnée d'ammoniaque et traitée au bain-marie par un courant d'hydrogène sulfuré, laisse bientôt déposer un précipité cristallin de sulfure d'o.-nitrobenzyle, en même temps que les eaux-mères se colorent en rouge. Si l'on prolonge l'action du gaz sulfhydrique, il se dépose du soufre, mélangé d'un composé organique sulfuré fusible vers 100°, et les eaux-mères fournissent par concentration des cristaux de disulfure d'o.-nitrobenzyle.

*Sulfure d'o.-nitrobenzyle* $[C^6H^4(AzO^2)CH^2]^2S$. — Lamelles blanches clinorhombiques, fusibles à 124°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique bouillant, ce corps se convertit en sulfure d'o.-amidobenzyle : la réduction terminée, on élimine l'étain par l'acide sulfhydrique, on alcalinise par la potasse et on épuise par l'éther. Le *sulfure d'o.-amidobenzyle* $[C^6H^4(AzH^2)CH^2]^2S$ cristallise en fines aiguilles soyeuses, légèrement jaunâtres, fusibles à 70°, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate* $C^7H^8(Az.HCl)^2S + 2H^2O$ forme de petits cristaux d'un rouge rubis.

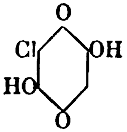
L'oxydation du sulfure d'o.-nitrobenzyle par l'acide nitrique ($d = 1,3$) au bain-marie fournit l'*o.-nitrobenzyle-sulfoxyde.* On l'isole du produit de la réaction en neutralisant par le carbonate de sodium et en épuisant par l'éther : c'est une poudre blanche ayant pour composition $[C^6H^4(AzO^2)CH^2]^2SO$, fusible à 162-164°, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce composé paraît former avec l'acide nitrique une combinaison cristallisée.

Chauffé à 150° en tube scellé avec de l'acide nitrique fumant, le sulfure ou le sulfoxyde o.-nitrobenzylique donne de l'*o.-nitrobenzylsulfone* $[C^6H^4(AzO^2)CH^2]^2SO^2$, aiguilles blanches et soyeuses fusibles à 200°.

*Disulfure d'o.-nitrobenzyle* $[C^6H^4(AzO^2)CH^2]^2S^2$. — Cristaux jaunes, fusibles à 47°, volatils avec la vapeur d'eau, et présentant une odeur extrêmement pénétrante. La réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique paraît le transformer en un mercaptan.

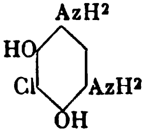
AD. F.

**Action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les p.-dioxy-p.-quinones; Fr. KEHRMANN** et **W. TIESLER** [*Journ. prakt. Chem.* (2), t. **41**, p. 87-91]. — Lorsqu'on abandonne pendant quelques jours à la température ordinaire de la chlorodioxyquinone

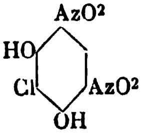


finement pulvérisée, avec un peu d'eau et un petit excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, on voit la chlorodioxyquinone se transformer peu à peu en cristaux grenus, compacts, presque incolores, presque insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'ammoniaque et la benzine, et ayant pour formule $C^6H^5ClAz^2O^4$. Ce composé se décompose sans fondre lorsqu'on le chauffe.

Traité par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, l'oxime précédente se transforme en chlorodiamidorésorcine

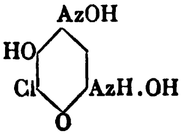


L'acide nitrique fumant (d = 1,30) le convertit à froid en chlorodinitrorésorcine

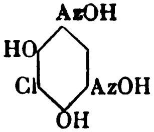


fusible à 181°.

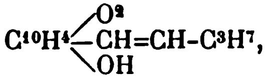
On doit donc admettre qu'il s'est produit dans l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la chlorodioxyquinone une transposition moléculaire, et que le produit de cette réaction répond à la formule de structure

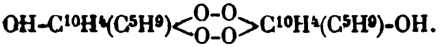


ou à la suivante



AD. F.

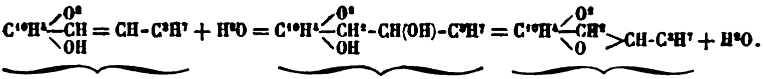
**Acide lapachique et ses dérivés; S. HOOKER et W. GREENE** (*Chem. News*, t. 61, p. 5). — Les auteurs montrent l'identité de la matière colorante jaune du bois de Bethabana avec l'acide lapachique extrait du lapacho. Ils critiquent ensuite la formule de constitution donnée par Paterno (*Bull. Soc. chim.*, t. 40, p. 622) à l'acide lapachique,  $C^{10}H^{4}\begin{array}{l}\diagup O^{2}\\ -CH{=}CH{-}C^{3}H^{7}\\ \diagdown OH\end{array}$, oxy-a-mylènenaphtoquinone et à la lapachone



$$OH{-}C^{10}H^{4}(C^{5}H^{9})<\begin{array}{c}O{-}O\\ O{-}O\end{array}>C^{10}H^{4}(C^{5}H^{9}){-}OH.$$

Suivant les auteurs, le poids moléculaire de ce dernier corps, déterminé par la méthode de Raoult est le même que celui de l'acide lapachique. De plus, la lapachone présente les caractères d'une quinone; elle donne un composé cristallin avec le bisulfite de sodium; ce composé, traité par les acides et les alcalis, redonne la lapachone; celle-ci se combine facilement à l'hydroxylamine et à l'ammoniaque, et elle donne la réaction de Bamberger.

Les auteurs pensent qu'on peut expliquer de la manière suivante la formation de la lapachone :



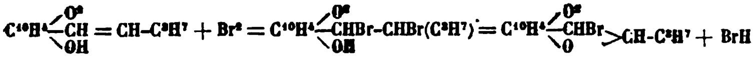
$$\underbrace{C^{10}H^{4}\begin{array}{l}\diagup O^{2}\\ -CH = CH{-}C^{3}H^{7}\\ \diagdown OH\end{array}}_{\text{Acide lapachique.}} + H^{2}O = \underbrace{C^{10}H^{4}\begin{array}{l}\diagup O^{2}\\ -CH^{2}{-}CH(OH){-}C^{3}H^{7}\\ \diagdown OH\end{array}}_{\substack{\text{Acide oxyhydrolapachique,}\\ \text{composé intermédiaire.}}} = \underbrace{C^{10}H^{4}\begin{array}{l}\diagup O^{2}\\ -CH^{2}\\ \diagdown O\end{array}>CH{-}C^{3}H^{7}}_{\text{Lapachone.}} + H^{2}O.$$

Le fait de la production d'acide phtalique par oxydation de l'acide lapachique indiquerait que tous les groupes latéraux sont fixés sur le même noyau benzinique, et que si l'acide lapachique est un dérivé de l'α ou de la β-naphtoquinone, le groupe OH doit être dans la position ortho par rapport à la chaîne amylique.

Suivant les auteurs les propriétés et les réactions de la lapachone permettent de la considérer comme un dérivé du naphtofurfurane.

La lapachone se dissout à chaud dans les solutions d'alcalis caustiques, et en neutralisant par l'acide acétique la liqueur alcaline les auteurs ont obtenu l'acide oxhydrolapachique.

Suivant les auteurs, l'acide monobromolapachique, auquel Paterno attribue la constitution $C^{10}H^{4}\begin{array}{l}\diagup O^{2}\\ -CH{=}CH{-}C^{3}H^{7}\\ \diagdown OBr\end{array}$, se produirait ainsi :



$$C^{10}H^{4}\begin{array}{l}\diagup O^{2}\\ -CH\\ \diagdown OH\end{array}{=}CH{-}C^{3}H^{7}+Br^{2}=C^{10}H^{4}\begin{array}{l}\diagup O^{2}\\ -CHBr{-}CHBr(C^{3}H^{7})\\ \diagdown OH\end{array}=C^{10}H^{4}\begin{array}{l}\diagup O^{2}\\ -CHBr\\ \diagdown O\end{array}\!\!>CH{-}C^{3}H^{7}+BrH$$

Les auteurs se proposent de continuer ces recherches et d'établir avec certitude la formule de constitution de l'acide lapachique et de ses dérivés. X. R.

**Acide lapachique et ses dérivés; E. PATERNO** (*Chem. News.*, t. **61**, p. 6).— Réclamation de priorité au sujet du travail de Hooker et Greene. L'auteur se propose de publier prochainement le résultat de ses recherches sur l'acide lapachique et ses dérivés. X. R.

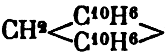
**Sur l'oxyde de di-β-naphtylène-cétone; Ad. CLAUS et W. RUPPEL** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **41**, p. 48-54]. — *Oxyde de di-β-naphtylène-cétone* $CO<\begin{smallmatrix}C^{10}H^{6}\\ C^{10}H^{6}\end{smallmatrix}>O$. — On le prépare en oxydant à chaud par l'acide chromique une solution acétique d'oxyde d'éthylidène-di-β-naphtylène $CH^{3}{-}CH<\begin{smallmatrix}C^{10}H^{6}\\ C^{10}H^{6}\end{smallmatrix}>O$. Il se dépose par le refroidissement en lamelles argentines, fusibles à 149°, sublimables sans altération, très solubles dans le chloroforme, l'acétone, la benzine, l'acide acétique bouillant, peu solubles dans l'éther et dans l'alcool froid, insolubles dans l'eau.

Ce corps n'est pas altéré par les acides dilués bouillants; la potasse alcoolique est sans action sur lui à 130°; il ne se combine pas avec la phénylhydrazine.

Le dérivé dinitré $C^{21}H^{10}(AzO^{2})^{2}O^{2}$ s'obtient en dissolvant le composé précédent dans l'acide nitrique ($D = 1,4$) à froid, et en précipitant par l'eau. Par dissolution dans la nitrobenzine bouillante et précipitation par l'alcool, on l'obtient en cristaux fusibles à 275°. La réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique le convertit en un dérivé amidé fusible à 182°.

L'*acide disulfonique* s'obtient en dissolvant l'oxyde de di-β-naphtylène-cétone dans de l'acide sulfurique concentré, au bain-marie. Le sel de barym $C^{21}H^{10}O^{2}(SO^{3})^{2}Ba + H^{2}O$ est en petits cristaux jaunâtres.

L'*oxyde de dibromo-dinaphtylène-cétone* $C^{21}H^{10}Br^{2}O^{2}$ s'obtient en ajoutant du brome à une solution acétique bouillante de l'oxyde de dinaphtylène-cétone. Il cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 181°, très solubles dans l'acide acétique bouillant, l'alcool et l'éther.

*Oxyde de méthyléno-di-β-naphtylène*  $CH^2<\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}>O$. — C'est le produit de la réduction de l'oxyde de dinaphtylène-cétone au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, du zinc en poudre et de l'ammoniaque, de l'amalgame de sodium et de l'alcool, ou enfin de l'acide iodhydrique (D = 1,9) à 160°. Il forme de petites aiguilles jaunes et brillantes, fusibles à 165°. L'oxydation par l'acide chromique en solution acétique le convertit en oxyde de dinaphtylène-cétone.

*Dinaphtyl-méthane* $CH^2(C^{10}H^7)^2$. — On l'obtient en chauffant à 180° l'oxyde de méthyléno-dinaphtylène ou l'oxyde de dinaphtylène-cétone avec de l'eau, de l'iode et du phosphore rouge. Il cristallise en lamelles chatoyantes, d'un gris jaunâtre, fusibles à 137°. AD. F.

**Sur le chlorhydrate de β-dinaphtylurée; B. KÜHN et N. LANDAU** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 84). — D'après Kym, l'oxychlorure de carbone ne réagit sur la β-dinaphtylamine qu'entre 130 et 160°. Les auteurs opèrent à la température ordinaire.

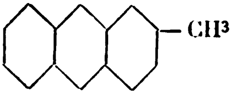
β-*Dinaphtylurée.* — A une dissolution de 20 grammes de β-dinaphtylamine dans 600 grammes de benzine, on ajoute 40 grammes d'une solution à 20 0/0 d'oxychlorure de carbone dans le toluène. Après avoir laissé réagir deux heures, on filtre pour séparer la β-dinaphtylamine inattaquée. La solution filtrée donne, après distillation de la benzine, 12 grammes d'une masse jaunâtre qui, cristallisée deux fois dans l'acide acétique cristallisable, fournit le chlorhydrate de β-dinaphtylurée, fondant à 172-173°.

*Tétranaphtylurée.* — On fond une molécule de β-dinaphtylamine avec une molécule de chlorhydrate de β-dinaphtylurée, puis on chauffe une demi-heure à 190-200° en ajoutant un peu de poudre de zinc. Le produit est dissous dans la benzine, traité par un courant de gaz chlorhydrique sec; la solution filtrée est évaporée à sec, et l'urée cristallisée dans l'acide acétique cristallisable.

La tétranaphtylurée est difficilement soluble dans l'alcool et l'éther, facilement soluble dans la benzine et l'acide acétique. Elle forme des aiguilles prismatiques brun jaune, fondant à 167-169°.

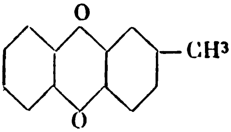
E. E.

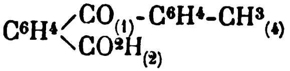
**Recherches sur les homologues de l'anthracène et de l'anthraquinone; K. ELBS** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **41**, p. 1-32]. — *β-Méthylanthracène* (2-méthylanthracène)



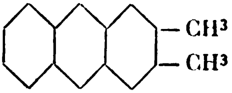
— Ce composé se produit lorsqu'on soumet à la distillation la p.-xylyl-phénylcétone $(CH^3)^2_{(1.4)}C^6H^3\text{-}CO_{(2)}\text{-}C^6H^5$ ou bien le m.-xylyl-phénylcarbinol $(CH^3)^2_{(1.3)}C^6H^3\text{-}CH.OH_{(4)}\text{-}C^6H^5$. Après cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzine ou d'acétone, il fond à 199-200°. Le meilleur procédé de préparation consiste dans la réduction de l'anthraquinone correspondante.

*β-Méthylanthraquinone* (2-méthylanthraquinone)



— On chauffe pendant une demi-heure à 120-125° un mélange d'acide p.-toluyl-o.-benzoïque  $C^6H^4\begin{cases}CO_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3_{(4)}\\ CO^2H_{(2)}\end{cases}$ et d'acide sulfurique concentré; on verse dans l'eau et on purifie par dissolution dans le xylène bouillant et précipitation par l'alcool. Point de fusion 176-177°.

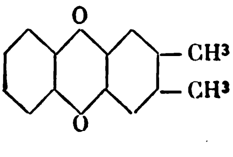
*o.-Diméthylanthracène* (2-3-diméthylanthracène)



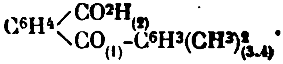
— On chauffe un mélange de 2-3-diméthylanthraquinone, de poudre de zinc et d'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur, d'abord rouge, soit décolorée; on filtre et on épuise le produit insoluble par l'alcool bouillant : le diméthylanthracène se dépose par refroidissement en lamelles jaunes, fusibles à 246°.

Le picrate cristallise dans la benzine en longues aiguilles d'un rouge grenat, fusibles à 108-125°.

*o.-Diméthylanthraquinone* (2-3-diméthylanthraquinone)



— On chauffe pendant une demi-heure à 128° un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide o.-xylyl-o.-benzoïque



$$C^6H^4\begin{cases}CO^2H_{(2)}\\CO_{(1)}\text{-}C^6H^3(CH^3)^2_{(3.4)}\end{cases}.$$

Après refroidissement, on laisse la masse absorber peu à peu l'humidité atmosphérique : la quinone se dépose peu à peu; on la purifie par des lavages à l'eau et à l'ammoniaque faible, par cristallisation dans le xylène, et enfin par sublimation. Longues aiguilles jaunes, fusibles à 183°.

*Acide anthraquinone-dicarbonique* $C^{14}H^6O^2(CO^2H)^2$. — On l'obtient en oxydant la 2-3-diméthylanthraquinone par l'acide nitrique (D = 1,1) à la température de 210-220°. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 340°, presque insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool bouillant.

Le sel d'ammonium $C^{14}H^6O^2(CO^2AzH^4)^2$ est une masse cristalline rougeâtre.

Le sel ce calcium $C^{14}H^6O^2(CO^2)^2Ca$ est un précipité rouge clair, à peine soluble dans l'eau; il en est de même du sel de plomb $C^{14}H^6O^2(CO^2)^2Pb$. Le sel d'argent $C^{14}H^6O^2(CO^2Ag)^2$ est un précipité rosé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque.

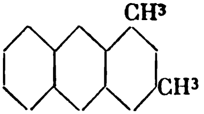
L'*anhydride* $C^{14}H^6O^2<\substack{CO\\CO}>O$ se produit lorsqu'on soumet l'acide à la sublimation : il cristallise en lamelles jaunes, brillantes, fusibles à 290°, assez solubles dans l'alcool.

*Acide anthracène-2-3-dicarbonique* $C^{14}H^8(CO^2H)^2$. — On le prépare en réduisant, par la poudre de zinc et l'ammoniaque, l'acide anthraquinone-2-3-dicarbonique. C'est une poudre cristalline d'un jaune verdâtre, fusible à 345°.

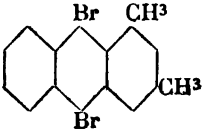
Ses sels alcalins sont très solubles, les autres sels presque insolubles. Le sel de calcium $C^{14}H^8(CO^2)^2Ca$ est brun verdâtre; le sel de plomb $C^{14}H^8(CO^2)^2Pb$ est jaune; le sel d'argent $C^{14}H^8(CO^2Ag)^2$ est brun jaune et se dissout dans l'ammoniaque.

L'*anhydride* $C^{14}H^8(CO)^2O$ se produit sous la forme d'aiguilles jaune rougeâtre lorsqu'on soumet l'acide à la sublimation.

1-3-*Diméthylanthracène*

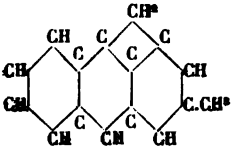


Cet hydrocarbure a déjà été décrit par plusieurs auteurs. Son *picrate* est tout à fait semblable à celui du diméthylanthracène-2-3. Traité par le brome en solution sulfocarbonique, il donne un *dérivé dibromé*, en lamelles jaunes, fusibles à 175-180°, auquel l'auteur attribue la structure



1-3-*Diméthylanthraquinone* $C^{14}H^6O^2(CH^3)^2$. — On l'obtient en chauffant à 110-125° un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide m.-xylyl-o.-benzoïque, et en traitant ensuite la masse par l'eau.

Réduite à chaud par la poudre de zinc et l'ammoniaque, cette diméthylanthraquinone donne du 1-3-diméthylanthranol et un hydrocarbure $C^{16}H^{12}$, auquel l'auteur attribue la structure



et auquel il donne le nom impropre de *m.-diméthylanthracylène*. Ce composé cristallise dans l'alcool bouillant en petites lamelles incolores, fusibles à 85°, très solubles dans l'alcool chaud et dans l'acide acétique; à l'air et à la lumière, il se colore peu à peu en jaune rougeâtre. Le *picrate* $C^{16}H^{12}.C^6H^3O(AzO^2)^3$ forme des aiguilles d'un rouge grenat, fusibles vers 135°.

Traité par le brome en solution sulfocarbonique, le m.-diméthylanthracylène fournit un *dérivé dibromé* $C^{16}H^{10}Br^2$, en petits prismes d'un jaune de soufre, fusibles avec décomposition à 175°. Chauffé à 240° avec de l'acide nitrique (D = 1,1), ce dérivé dibromé fournit de l'acide anthraquinone-1-3-dicarbonique.

*Acide anthraquinone*-1-3-*dicarbonique* $C^{14}H^6O^2(CO^2H)$. — On le prépare en oxydant par l'acide nitrique la 1-3-diméthylanthraquinone. Il cristallise en fines aiguilles jaunes, qui commencent à se sublimer à 330°.

Le sel d'ammonium $C^{14}H^6O^2(CO^2AzH^4)^2$ forme de petits mamelons rougeâtres très solubles dans l'alcool.

Le sel de potassium $C^{14}H^6O^2(CO^2K)^2 + 2H^2O$ est une poudre cristalline soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de sodium $C^{14}H^6O^2(CO^2Na)^2 + 9H^2O$ forme des croûtes cristallines rougeâtres, peu solubles dans l'alcool absolu.

Le sel de calcium $C^{14}H^6O^2(CO^2)^2Ca$ est une poudre rouge clair, insoluble dans l'eau.

Le sel de baryum $C^{14}H^{6}O^{2}(CO^{2})^{2}Ba + H^{2}O$ est insoluble dans l'eau; sa couleur est d'un violet clair.

Le sel de plomb $C^{14}H^{6}O^{2}(CO^{2})^{2}Pb$ est un précipité pulvérulent rouge.

Le sel de cuivre $C^{14}H^{6}O^{2}(CO^{2})Cu$ est une poudre cristalline d'un vert foncé, soluble dans l'ammoniaque en violet.

Le sel d'argent $C^{14}H^{6}O^{2}(CO^{2}Ag)^{2}$ est un précipité rosé soluble dans l'ammoniaque; chauffé à haute température, il donne un sublimé d'anthraquinone.

Le chlorure $C^{14}H^{6}O^{2}(COCl)^{2}$ est une masse cristalline rouge, soluble dans le chloroforme.

*Acide anthracène*-1-3-*dicarbonique* $C^{14}H^{8}(CO^{2}H)^{2}$. — On l'obtient par la réduction du précédent au moyen de la poudre de zinc et de l'ammoniaque. C'est une poudre cristalline brun clair, qui ne fond pas encore à 330°.

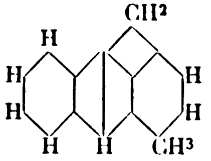
Le sel d'ammonium $C^{14}H^{8}(CO^{2}AzH^{4})^{2}$ est une poudre cristalline d'un gris verdâtre, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le sel de cuivre $C^{14}H^{8}(CO^{2})^{2}Cu$ est un précipité vert sale, presque insoluble dans l'alcool et dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque; il renferme de l'eau de cristallisation qui n'a pas été déterminée.

Le sel d'argent $C^{14}H^{8}(CO^{2}Ag)^{2}$ est une poudre brun clair, soluble dans l'ammoniaque, à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool.

1-4-*Diméthylanthraquinone* $C^{14}H^{6}O^{2}(CH^{3})^{2}$. — On l'obtient en chauffant à 125° un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide p.-xylyl-o.-benzoïque. Aiguilles jaunes, fusibles à 118-119°, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans la benzine et dans le xylène.

Réduite par la poudre de zinc et l'ammoniaque, cette diméthylanthraquinone fournit un hydrocarbure $C^{16}H^{12}$, fusible à 63°, auquel l'auteur attribue la constitution



Cet hydrocarbure fournit un picrate fusible à 129°.

*Acide anthraquinone-1-4-dicarbonique* $C^{14}H^{6}O^{2}(CO^{2}H)^{2}$. — On l'obtient en oxydant par l'acide nitrique la diméthylanthraquinone correspondante. Cristaux jaunes, très solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'eau, infusibles à 300°.

Les sels alcalins sont très solubles dans l'eau et forment des masses cristallines rougeâtres.

Le sel de calcium $C^{14}H^6O^2(CO^2)^2Ca$ est un précipité rouge, nettement cristallisé, très peu soluble dans l'eau.

Le sel de plomb $C^{14}H^6O^2(CO^2)^2Pb$ est un précipité rouge clair, insoluble dans l'eau.

Le sel d'argent $C^{14}H^6O^2(CO^2Ag)^2$ est un précipité rougeâtre, à peu près insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'ammoniaque.

*Acide anthracène-1-4-dicarbonique* $C^{14}H^8(CO^2H)^2$. — On le prépare en réduisant le précédent par la poudre de zinc et l'ammoniaque. Poudre cristalline brun clair, fusible vers 320°.

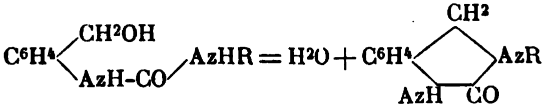
Les sels alcalins sont très solubles dans l'eau et n'ont pas été obtenus à l'état cristallin.

Le sel de calcium est un précipité brun, peu soluble dans l'eau.

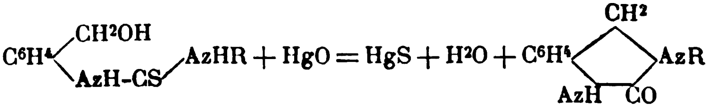
Le sel de plomb $C^{14}H^8(CO^2)^2Pb$ est un précipité jaune-verdâtre, insoluble dans l'eau.

Le sel d'argent $C^{14}H^8(CO^2Ag)^2$ est un précipité brunâtre, insoluble dans l'eau; à la lumière, il noircit légèrement; chauffé, il donne un sublimé d'anthracène. AD. F.

**Dérivés de l'alcool ortho-amidobenzylique** (II); **H. G. SÖDERBAUM** et **O. WIDMAN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2933; *Bull.*, 3e série, t. **3**, p. 428). — En faisant réagir sur l'alcool ortho-amidobenzylique les cyanates et les sulfocyanates alcooliques, les auteurs ont obtenu des urées et des sulfo-urées substituées; mais, tandis que ces dernières se préparent aisément, les cyanates réagissent à grand'peine. D'ailleurs, urées et sulfo-urées subissent, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, une condensation avec perte d'eau, en donnant naissance à des dérivés de la phénomiazine (ancienne quinazoline) :

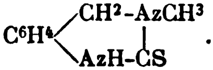


En vue d'obtenir des urées substituées correspondant aux sulfo-urées, les auteurs ont eu l'idée de faire bouillir ces dernières avec de l'oxyde jaune de mercure en solution alcoolique; mais dans ces conditions, non seulement l'atome de soufre est remplacé par de l'oxygène, mais la condensation a lieu, et ils ont obtenu directement un dérivé de la phénomiazine :



$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2OH \\ AzH\text{-}CS\end{matrix}\right\rangle AzHR + HgO = HgS + H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}AzR \\ AzH\text{-}CO\end{matrix}\right.$$

Quand on chauffe un mélange de solutions benzéniques de méthylsénévol (isosulfocyanate de méthyle) et d'alcool ortho-amidobenzylique, on obtient, après ébullition du produit avec l'acide chlorhydrique, la *phénométhyldihydrothiomiazine*

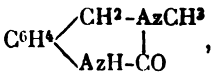


$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}AzCH^3 \\ | \\ AzH\text{-}CS\end{matrix}\right. .$$

Cette substance forme de belles aiguilles blanches fondant à 139°; son *chloroplatinate* fond à 195° et son *chloro-aurate* à 151-153°.

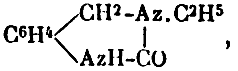
La *phéno-éthyldihydrothiomiazine*, obtenue par le même procédé avec l'isosulfocyanate d'éthyle, fond à 103°; son *chloroplatinate* fond à 208° et son *chloro-aurate* à 118°.

Avant d'être traités par l'acide chlorhydrique, ces deux produits de condensation constituaient l'*ω-oxy-crésylméthylsulfo-urée* et l'*ω-oxy-crésyléthylsulfo-urée;* ces deux produits, qui sont huileux, traités, comme nous l'avons indiqué, au moyen de l'alcool et de l'oxyde jaune de mercure, sont transformés respectivement en *phénométhyldihydroacimiazine*



$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}AzCH^3 \\ | \\ AzH\text{-}CO\end{matrix}\right. ,$$

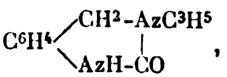
fusible à 119-120°, dont le *chloroplatinate* fond à 202-203° et le *chloro-aurate* à 185°, et en *phéno-éthyldihydroacimiazine*



$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}Az.C^2H^5 \\ | \\ AzH\text{-}CO\end{matrix}\right. ,$$

dont le chloroplatinate fond à 205° et le chloraurate à 116-118°.

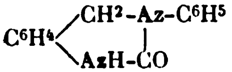
On a également obtenu par un procédé analogue la *phéno-allyldihydro-acimiazine*



$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}AzC^3H^5 \\ | \\ AzH\text{-}CO\end{matrix}\right. ,$$

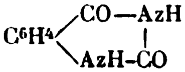
qui fond à 77-78° et dont le chloroplatinate fond à 169-171°.

La *phénophényldihydro-acimiazine*

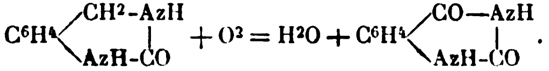


fond à 145-146°.

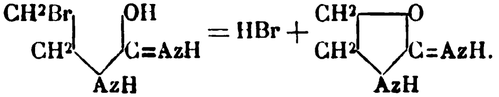
Dans leur premier mémoire, les auteurs ont décrit la préparation de la *phénodihydro-acimiazine;* ils ont oxydé ce corps par l'acide chromique en solution acétique; dans ces conditions, ils ont obtenu un produit déjà préparé par Griess et nommé par lui la *benzoylène-urée*



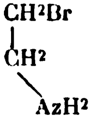
(dans la nomenclature des auteurs *phénodiacimiazine*)

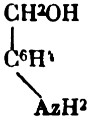


Dans son troisième mémoire sur le brométhylamine (*Bull.*, 3e série, t. 3, p. 105), Gabriel décrit la réaction sur ce corps du cyanate de potassium. Il se forme, d'après lui, de l'*éthylène-pseudo-urée :*

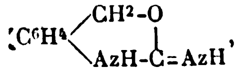


Les sénévols donnent une réaction analogue. Les auteurs ont été frappés de l'analogie qui existait entre le brométhylamine et l'alcool ortho-amidobenzylique :

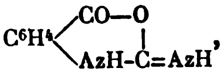




Il était probable que les isocyanates et isosulfocyanates réagiraient sur ces deux produits d'une manière analogue. L'adoption par ces auteurs de la manière de voir de Gabriel les conduisait à admettre pour leur *phénodihydro-acimiazine* la constitution



et par suite pour la *benzoylènurée* la constitution



qui ne semble pas probable.

Ce qui fait admettre à Gabriel la constitution de son *éthylène-pseudosulfo-urée*, c'est que l'oxydation, par l'eau de brome, la transforme en acide *taurocarbamique* $AzH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}SO^3H$. Les auteurs se sont proposé d'oxyder de même leurs thiomiazines, mais n'ont pas encore de résultat.

Ils ne seraient pas étonnés d'ailleurs que la différence de forme des noyaux qui prennent naissance (hexagonal dans un cas, pentagonal dans l'autre), aient modifié profondément des réactions qui, au premier abord, sembleraient devoir être analogues. L. BV.

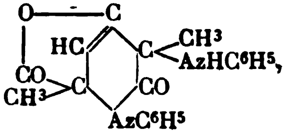
**Sur quelques combinaisons de la pyridine avec les sels de mercure; A. GROOS** [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 73-78].—$HgI^2(C^5H^5Az)^2$.—L'iodure mercureux se dissout à chaud dans la pyridine avec dépôt de mercure métallique; la solution, traitée par l'eau bouillante, donne par refroidissement des aiguilles blanches clinorhombiques, répondant à la formule ci-dessus. Ce composé est très soluble dans la pyridine et dans l'alcool; l'eau le précipite de ces solutions. Il fond à 97° en un liquide rougeâtre. L'ébullition avec l'eau, au contact de l'air, le décompose en pyridine et iodure mercurique; les acides et les alcools le dédoublent rapidement.

$HgBr^2(C^5H^5Az)^2$. — Même préparation que pour le composé précédent. Beaux cristaux fusibles à 127°,5. Il se comporte vis-à-vis des réactifs comme le dérivé iodé.

L'auteur ajoute, en terminant, qu'on peut préparer des combinaisons cristallisées de la pyridine avec le nitrate et avec le sulfate mercuriques, en opérant comme précédemment avec les sels mercureux correspondants. AD. F.

**Dérivés pyridiques et pyrroliques de l'acide anilidopyrotartrique; A. REISSERT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 542).— Quand on chauffe l'acide anilidopyrotartrique au-dessus de son point de fusion, on le transforme en un mélange de lactone pyranilpyroïque et d'un produit de formule $C^{20}H^{18}Az^2O^3$ et qui fond à 135°.

L'auteur assigne à ce corps la constitution :



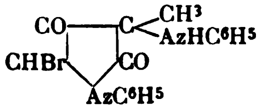
et le nom de *lactone Az-phényl-*$\alpha_1$*-céto-γ-oxy-β-α-diméthyl-β-anilido* $\alpha_1$*tétrahydropyridine carbonique*

$$2C^{11}H^{13}AzO^4 = C^{20}H^{18}Az^2O^3 + C^2H^4O^3 + 2H^2O.$$

La réaction peut s'expliquer en admettant qu'une molécule d'acide anilidopyrotartique a été dédoublée en acide anilidopropionique et en acide glycolique, et que le premier réagit sur l'acide anilidopyrotartrique inaltéré.

La formation de l'acide glycolique dans cette réaction a pu être constatée.

L'oxydation du corps $C^{20}H^{18}Az^2O^3$ par le brome en solution chloroformique donne naissance à un produit de constitution

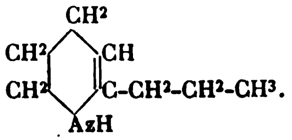


nommé *Az-phényl-α*$\beta_1$*-dicéto-β-méthyl-β-anilido-*$\alpha_1$*-bromopyrrolidine.* Ce corps fond à 141°, il donne un dérivé nitrosé fusible à 199°,5 et un bromhydrate fondant à 134°.

La soude transforme le dérivé monobromé en *acide αγ-dianilido-α-méthyl-γ-bromacétylacétique;* cet acide fond à 157°. Il se combine à la phénylhydrazine en donnant un corps fondant à 70-80° qui est sans doute une pyrazolone.

Pour l'établissement de toutes ces formules de constitution nous ne pouvons mieux faire que de renvoyer le lecteur au mémoire original. L. BV.

**Sur la γ-conicéine, la conyrine et la conicine inactive; E. LELLMANN** et **O. MÜLLER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 680).— Les auteurs indiquent pour la γ-conicéine, autrefois obtenue par Hofmann et dont ils ont fait la synthèse au moyen de la chloropipéridine et de la potasse alcoolique, la constitution :



Ils l'établissent sur sa stabilité, sa résistance à la polymérisation, son inactivité optique et sa transformation en *α-propylpyridine* par la poudre de zinc.

Le chloroplatinate d'α-propylpyridine fond à 172° (Ladenburg, 159-160°).

La réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique transforme la γ-conicéine en conicine inactive. Celle-ci bout à 165-166°, son chlorhydrate fond à 213° (Ladenburg, 202-203°), tandis que celui de la conicine droite naturelle fond à 218°. L. BV.

**Dérivés pyridiques obtenus avec l'aldéhyde propionique et l'aldéhyde propionique-ammoniaque; E. DÜRKOPF** et **GÖTTSCH** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 685). — Les auteurs se sont proposé de rechercher si la base obtenue par Waage, par l'action de la chaleur sur l'aldéhyde propionique-ammoniaque (*Bull.*, t. **39**, p. 67 et t. **40**, p. 500), n'était pas identique à celle obtenue par Hoppe (*Monatshefte*, t. **9**, p. 634) dans des conditions analogues, mais en présence d'aldéhyde propionique.

La réaction se fait suivant l'équation :

$$C^3H^6O.AzH^3 + 2C^3H^6O = C^9H^{13}Az + H^2 + 3H^2O.$$

On chauffe le mélange en tube scellé à 205-210°.

On obtient alors un mélange de bases pyridiques et pipéridiques que l'on sépare au moyen du nitrite de potassium. Les bases tertiaires soumises à la distillation fractionnée, se séparent en deux fractions bouillant respectivement à 197-199° et 219-221°.

La fraction 197-199° est purifiée par cristallisation sous forme de chloromercurate, régénérée à l'état de base, puis rectifiée à nouveau. Elle bout alors à 198-199° (Waage donne 198-200°) et a pour formule $C^9H^{13}Az$.

Son *chloroplatinate* fond à 189°, son *chloro-aurate* à 81-82°, son *chloromercurate* à 117-119°.

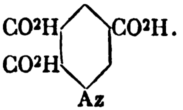
Cette base a été oxydée au moyen d'une solution de permanganate à 2 0/0. On obtient un acide qu'on purifie à l'état de sel de cuivre et qui fond à 150-151°.

Le *chloroplatinate* de cet acide fond à 260°, il a pour formule $(C^8H^9AzO^2.HCl)^2PtCl^4 + C^2H^6O$, ce qui conduit à considérer l'acide comme étant un acide *diméthylpyridinemonocarbonique* ou *éthylpyridinemonocarbonique.*

Dans le but d'oxyder complètement les chaînes grasses, on a traité à nouveau la base par la quantité calculée de permanganate de potassium, on a obtenu un acide fondant à 223-239°, quand on le chauffe rapidement, et qui n'est pas un acide *pyridinedicarbonique* mais un acide *méthylpyridinedicarbonique* $C^5H^2(CH^3)Az(CO^2H)^2$.

La parvoline bouillant à 198-199° était donc une *diméthyl-éthylpyridine.*

Pour déterminer la position des chaînes grasses, dont la nature est actuellement connue, la parvoline a été oxydée à chaud : on a obtenu un *acide pyridinetricarbonique* qui fond à 318°. Cet acide qui cristallise avec deux molécules d'eau, est identique à l'acide *carbodinicotianique* décrit par Weber (*Bull.*, t. **49**, p. 1018) et qui a pour constitution :



Les auteurs ont établi que cette parvoline était identique à celle de Waage, se transformant l'une et l'autre en une *parpévoline* bouillant à 175-177° dont l'iodocadmiate fond à 120-135°.

La parvoline de Waage donne les mêmes produits d'oxydation.

Quant aux bases secondaires que l'on avait séparées sous forme de dérivé nitrosé, elles remontent à la même *parpévoline* bouillant à 176-177°.

L'auteur exprime sa formation, en même temps que celle de la base tertiaire, par l'équation

$$3(C^3H^6O.AzH^3) + 6(C^3H^6O) = \underbrace{C^9H^{19}Az}_{\text{Parpévoline.}} + \underbrace{2C^9H^{13}Az}_{\text{Parvoline.}} + 9H^2O.$$

La fraction 219-221° a été purifiée à l'état de chloroplatinate et rectifiée après régénération. Elle bout alors à 216-217° et possède une faible odeur de nicotine. Sa composition est également celle d'une parvoline.

Le *chloroplatinate* fond au-dessus de 290° et son *chloro-aurate* fond à 138-140°, le *chloromercurate* à 158-159°. L'oxydation le transforme en un acide *diméthylpyridinedicarbonique*

$$C^5H(CH^3)^2Az(CO^2H)^2.$$

L. BV.

**Recherches sur les dérivés hydrogénés de la quinoléine; O. SRPECK** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 701-721). — Si l'on chauffe au bain-marie du chlorhydrate d'acide quininique (20 gr.) avec de l'acide chlorhydrique (100 gr.) du chlorure stanneux (10 gr.) et de l'étain métallique (28 gr.) jusqu'à dissolution complète, on obtient une liqueur jaune-orangé, qui fournit, par l'action de l'acide sulfhydrique et par concentration, des cristaux presque incolores constituant le *chlorhydrate d'acide tétrahydroquininique* $C^{11}H^{13}AzO^{3}.HCl$, fusible à 205-206°.

Chauffé avec de l'anhydride acétique, ce composé perd de l'acide chlorhydrique et se transforme en *acide acétyltétrahydroquininique* $C^{11}H^{12}AzO^{3}(C^{2}H^{3}O)$, fusible à 240-241°.

Le chlorhydrate d'acide tétrahydroquininique, traité à sec par 4 fois son poids de brome, donne lieu à une réaction tumultueuse, qu'on termine au bain-marie : le produit, lavé successivement à l'acide chlorhydrique, à l'eau et au bisulfite de sodium, abandonne au xylène bouillant du *tribromoquinanisol* $C^{16}H^{6}Br^{3}AzO$, en longues aiguilles blanches fusibles à 233°, et identique avec le composé obtenu par M. Skraup au moyen de la thalline.

L'acide chlorhydrique saturé à 0° convertit à 170-180° ce tribromoquinanisol en chlorure de méthyle et *tribromo-oxyquinoléine* $C^{9}H^{4}Br^{3}AzO$, aiguilles jaunes fusibles à 218°, insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis dilués, presque insolubles dans l'acide chlorhydrique, solubles dans les acides sulfurique et nitrique concentrés. Ce composé fonctionne comme phénol; sa solution potassique donne des précipités colorés par le nitrate d'argent, l'acétate de cuivre, le chlorure ferrique, etc.; elle fournit, par un excès d'alcali, un précipité floconneux jaune.

Oxydé par l'acide nitrique concentré, le tribromoquinanisol donne un *acide bromopyridinecarbonique* $C^{5}H^{3}BrAzCO^{2}H$, qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles prismatiques fusibles à 182°, peu solubles dans l'eau froide. Cet acide, qui paraît identique avec l'acide bromonicotianique de MM. Claus et Collishonn (*Bull.* t. **47**, p. 357), est soluble dans 70 parties d'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, sublimable avec décomposition partielle.

Son sel de plomb est une poudre blanche peu soluble ; il en est de même du sel d'argent $C^{5}H^{3}BrAz.CO^{2}Ag$; le sel de cuivre est également peu soluble; le sel de calcium $(C^{5}H^{3}BrAz.CO^{2})^{2}Ca$ cristallise en fines aiguilles, solubles dans 50 parties d'eau bouillante.

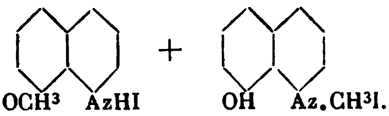
Oxydée par le permanganate de potassium en solution alcaline et à la température du bain-marie, la tribromo-oxyquinoléine donne un acide qu'on peut isoler à l'état de sel de cuivre, et qui répond à la formule $C^{5}H^{2}BrAz(CO^{2}H)^{2}$ d'un *acide bromopyridine-dicarbonique*. Ce composé, après cristallisation dans l'eau bouillante, fond en se décomposant à 165°; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, et paraît identique avec l'acide obtenu par MM. Claus et Collishonn (*loc. cit.*) au moyen du dibromure de bromopropylate de quinoléine. Son sel de cuivre est un précipité pulvérulent bleu clair, presque insoluble dans l'eau ; le sel de plomb $C^5H^2BrAz(CO^2)^2Pb$ est en aiguilles blanches peu solubles ; le sel d'argent est une poudre blanche qui brunit à la lumière ; le sel de calcium $C^5H^2BrAz(CO^2)^2Ca$ cristallise en petites aiguilles très solubles dans l'eau chaude.

L'oxydation du tribromoquinanisol et de la tribromoxyquinoléine démontre que ces deux produits renferment un atome de brome dans le noyau pyridique et tend à faire admettre que les deux autres atomes de brome se trouvent dans le noyau benzinique.

Quant à la position de l'atome de brome du noyau pyridique, MM. Claus et Collishonn (*loc. cit.*) ont démontré qu'il n'est pas en α. L'auteur a constaté que, par fusion avec de la potasse, l'acide bromonicotianique fournit de la γ-oxypyridine fusible à 148° : l'atome de brome dont il s'agit est donc en γ.

La réduction de la tribromoxyquinoléine par l'étain et l'acide chlorhydrique fournit une *tétrahydrobromoxyquinoléine*. Cette base n'a pas été isolée. Son chlorostannate est cristallisable. Son chlorhydrate $C^9H^{10}BrAzO + HCl$, cristallise en aiguilles blanches, fusibles avec décomposition à 238°, peu solubles dans l'acide acétique, très solubles dans l'eau, l'alcool, la benzine chaude et le xylène bouillant. Ce sel réduit le chlorure platinique. AD. F.

**Sur l'alcoylation de l'o-oxyquinoléine ; E. LIPPMANN et F. FLEISSNER** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 665-673). — Lorsqu'on chauffe à 100° pendant quelques heures un mélange en proportions moléculaires d'iodure de méthyle et d'o-oxyquinoléine, on obtient une masse cristalline constituant l'*iodhydrate de méthoxyquinoléine-oxyquinoléineiodométhylée*



Après cristallisation dans l'eau bouillante, ce corps se présente en belles aiguilles jaunes renfermant 2 molécules d'eau, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau froide, et appartenant au système anorthique ; il se décompose à 143°.

Le *chlorhydrate* correspondant

$$C^9H^6AzCH^3O.C^9H^7AzOCH^3Cl.HCl + 5H^2O,$$

s'obtient en faisant bouillir l'iodhydrate avec de l'eau et du chlorure d'argent; il est en petits cristaux très solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* $C^{20}H^{18}Az^2O^2.2HCl.PtCl^4 + 2H^2O$ est en petits prismes orangés, orthorhombiques, qui se décomposent à 248°.

La *méthoxyquinoléine-oxyquinoléineiodométhylée*

$$C^{20}H^{19}IAz^2O^2$$

s'obtient en précipitant par la soude ou par l'ammoniaque l'iodure décrit plus haut : elle se présente en aiguilles orangées, insolubles dans l'éther, solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool. Chauffée sous pression avec de l'iodure de méthyle, elle fournit l'*iodométhylate* $C^9H^6(AzCH^3)(OCH^3)I.C^9H^7Az(OCH^3)I + 2H^2O$, en aiguilles jaunes solubles dans l'eau chaude.

L'*hydrate* correspondant $C^{20}H^{20}Az^2O^3 + 3H^2O$ se produit par l'action de l'oxyde d'argent sur la méthoxyquinoléine-oxyquinoléineiodométhylée. Il se forme de petits cristaux déliquescents, complètement insolubles dans l'éther, solubles en violet dans le chloroforme, qui attirent rapidement l'acide carbonique de l'air et réduisent les solutions d'argent. Cet hydrate régénère par les acides chlorhydrique et iodhydrique les sels décrits plus haut.

Lorsqu'on traite par l'étain et l'acide chlorhydrique la méthoxyquinoléine-oxyquinoléineiodométhylée, on obtient une solution qui, après l'action successive de l'hydrogène sulfuré, puis de la potasse, cède à l'éther des cristaux bruns : ceux-ci donnent, par sublimation à 100° dans un courant d'hydrogène,de belles aiguilles brillantes, fusibles à 114°, ayant pour formule $C^{10}H^{13}AzO$, et identiques avec la kairine de Fischer.

L'*éthoxyquinoléine-oxyquinoléineiodéthylée* $C^{22}H^{23}IAz^2O^2$ s'obtient par le même procédé que le dérivé méthylé qui vient d'être décrit. Cette base se présente en aiguilles rouges, fusibles à 202°.

La base chloréthylée donne avec le chlorure de platine un précipité cristallin, d'un jaune clair, ayant pour formule

$$C^{22}H^{24}Az^2O^2Cl^2.PtCl^4 + 2H^2O.$$

AD. F.

**Recherches sur quelques dérivés de l'o-oxyquinoléine; E. LIPPMANN** et **F. FLEISSNER** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 794-798). — *Nitroso-o.-oxyquinoléine*

$$C^9H^5(OH)(AzO)Az.$$

On dissout l'o.-oxyquinoléine dans le double de son poids d'acide chlorhydrique et on ajoute peu à peu à cette solution du nitrite de sodium. On voit se déposer une masse cristalline orangée, constituant le chlorhydrate de cette nouvelle base.

La base libre cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes très peu solubles dans la benzine, l'éther, le chloroforme et qui se décomposent à 230°.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^6Az^2O^2.HCl)^2PtCl^4$ forme des lamelles brunes et brillantes, qui se décomposent par l'action de l'eau bouillante.

*Dichloramido-oxyquinoléine* $C^9H^3Cl^2(OH)(AzH^2)Az$. — On l'obtient en traitant une solution chlorhydrique de nitroso-oxyquinoléine par l'étain métallique ; la masse s'échauffe et laisse bientôt déposer un chlorostannate peu soluble ; celui-ci est décomposé par l'acide sulfhydrique, et la base est enfin précipitée par l'acétate de sodium. Fines aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, le chloroforme, et se décomposant à 160°.

Le *chlorhydrate* est en aiguilles peu solubles dans l'acide chlorhydrique ; il se décompose par l'eau.

*Amido-oxyquinoléine* $C^9H^5(OH)(AzH^2)Az$. — On l'obtient en remplaçant dans la préparation précédente l'étain métallique par le chlorure stanneux.

Le *chlorhydrate* $C^9H^8Az^2O.2HCl$ forme de petites aiguilles jaunes, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique. Le chloroplatinate perd de l'acide chlorhydrique par la dessiccation.

La base libre est une masse cristalline qui brunit rapidement à l'air. Traitée successivement par le dichromate de potassium, puis par l'acide sulfureux, elle donne du sulfate de dioxyquinoléine $[C^6H^5Az(OH)^2]^2SO^4H^2$ en aiguilles orangées qui se décomposent à 220°.

AD. F.

**Sur les acides oxyquinoléines-sulfoniques ; E. LIPPMANN** et **F. FLEISSER** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 798-805). — *Acide o.-oxyquinoléine-sulfonique*

$$C^9H^6AzO.SO^3H + 0,5H^2O.$$

— On chauffe, pendant trois heures, à 180° une partie d'o.-oxyquinoléine avec 3 parties d'acide sulfurique ; le produit de la réaction versé dans l'eau laisse déposer le nouvel acide au bout de quelque temps : purifié par quelques cristallisations, il se présente en aiguilles légèrement jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 275°.

Sa solution aqueuse se colore en vert par le chlorure ferrique et donne avec l'acétate de plomb un précipité cristallin.

Le sel de potassium $C^9H^6AzO.SO^3K$ cristallise en lamelles brillantes, légèrement rosées, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Sa solution aqueuse donne un précipité cristallin vert avec le sulfate de cuivre et un précipité cristallin jaune avec le chlorure mercurique.

Le sel d'argent $C^9H^6AzO.SO^3Ag$ est un précipité cristallin, qui ne se réduit pas par l'ébullition avec l'eau.

Le sel de baryum $(C^9H^6AzO.SO^3)^2Ba$ forme de petits cristaux légèrement rosés, peu solubles dans l'eau froide.

*Acide o.-oxyquinoléine-disulfonique* $C^9H^5AzO(SO^3H)^2$. — On chauffe, pendant cinq heures, à 200°, un mélange d'oxyquinoléine (25 gr.) d'acide sulfurique (75 gr.) et d'anhydride phosphorique (30 gr.). Le produit de la réaction est versé dans l'eau, neutralisé par un lait de chaux, filtré et évaporé au bain-marie. Le résidu est épuisé par l'alcool, et la solution additionnée avec précaution de potasse alcoolique : il se dépose, dans ces conditions, de l'oxyquinoléine-disulfonate acide de potassium, que l'on transforme en sel de baryum : ce dernier sel, traité par la quantité convenable d'acide sulfurique, fournit enfin l'acide o.-oxyquinoléine-disulfonique, en cristaux anhydres qui se décomposent à 200°.

Le sel acide de potassium $C^9H^5AzO(SO^3K)(SO^3H)$ forme des cristaux blancs, insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide. Sa solution aqueuse se colore en vert par le chlorure ferrique; elle précipite en blanc par le nitrate d'argent, en vert par le sulfate de cuivre, en jaune par l'acétate de plomb et par les chlorures de baryum et de calcium.

Le sel neutre de potassium $C^9H^5AzO(SO^3K)^2$ est en cristaux blancs, très peu solubles dans l'alcool, extrêmement solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse donne un précipité blanc par le chlorure de baryum, et un précipité gélatineux par le nitrate d'argent.

Le sel de baryum $C^9H^5AzO(SO^3)^2Ba + 3H^2O$ est une masse cristalline jaune.

Le sel basique de cuivre $[C^9H^4AzO(SO^3)^2Cu]^2Cu + 5H^2O$ est un précipité cristallin d'un vert clair, peu soluble dans l'eau.

AD. F.

**Sur la cynurine; Zd. H. SKRAUP** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 726-732). — L'auteur a précédemment (*Bull.* (3), t. **2**, p. 688) rencontré la cynurine parmi les produits d'oxydation de la cinchonine. Il l'a également trouvée dans les produits d'oxydation de la cinchonidine; mais il ne l'a jamais obtenue au moyen de la quinine. Il admet que cette base se produit aux dépens de l'acide cinchoninique; et il a pu, en traitant ce dernier par un mélange d'acides chromique et sulfurique dans certaines conditions (voir le mémoire original), obtenir en cynurine 8 0/0 de l'acide cinchoninique employé.

La cynurine n'est pas attaquée par l'étain et l'acide chlorhydrique, ni par l'acide nitreux. Traitée par l'iodure d'éthyle et la potasse, elle donne un iodure d'ammonium quaternaire et deux dérivés éthylés, insolubles dans la potasse et fusibles l'un à 295-300°, l'autre au-dessus de 360°.

Chauffée à 100-110° avec 1 partie d'oxychlorure et 1,5 partie de perchlorure de phosphore, la cynurine fournit une *chloroquinoléine* $C^9H^6ClAz$, fusible à 34°, et volatile avec la vapeur d'eau.

Cette chloroquinoléine n'est pas identique avec l'α-chloroquinoléine (fusible à 38°); car, tandis que cette dernière, chauffée à 120° avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, se convertit en carbostyrile, la chloroquinoléine dérivée de la cynurine régénère cette base dans les mêmes circonstances.

Cette chloroquinoléine fournit un chloroplatinate

$$(C^9H^6AzCl.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O,$$

cristallisé en fines aiguilles. AD. F.

**Recherches sur les dibromoquinoléines; Ad. CLAUS et C. GEISLER** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **40**, p. 375-382].— L'*o.-a.-dibromoquinoléine*, déjà préparée par MM. La Coste (*Bull.*, t. **36**, p. 512) et Metzger (*Bull.*, t. **48**, p. 287) forme des aiguilles incolores, fusibles à 127-128°. Son *chlorhydrate* est en grandes lamelles, fusibles à 190-192°; le *chloroplatinate* cristallise en petites aiguilles jaunes. Cette base ne se combine pas avec l'iodure de méthyle, même à 140°.

Traitée à froid par un mélange de 2 parties d'acide nitrique ($d = 1,52$) et de 4 parties d'acide sulfurique, elle fournit un *dérivé nitré*, qui se présente en aiguilles incolores, soyeuses, fusibles à 155°, peu solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther, le chloroforme. Le *chlorhydrate* correspondant fond à 228°; le *chloroplatinate*

$$[C^9H^4Br^2(AzO^2)Az.HCl]^2PtCl^4$$

est en aiguilles orangées, qui se décomposent sans fondre au-dessus de 300°.

Le *dérivé amidé* $C^9H^4Br^2(AzH^2)Az$, obtenu par réduction du composé précédent au moyen du chlorure stanneux en solution alcoolo-chlorhydrique, cristallise en petites aiguilles incolores, fusibles à 165°, volatiles avec la vapeur d'eau.

Traité par le brome, ce dérivé amidé fournit une *tribromoquinoléine* fusible à 174°. La bromuration directe de l'o.-a.-dibromoquinoléine donne une *tribromoquinoléine* fusible à 115°.

*O.-p.-dibromoquinoléine.* — Ce composé, déjà obtenu par **M. La Coste** (*Bull.*, t. **38**, p. 32) cristallise en fines aiguilles fusibles à 101°. Il ne paraît pas pouvoir se combiner avec l'iodure de méthyle.

Traité par le mélange d'acides nitrique et sulfurique, il donne un dérivé que les auteurs considèrent comme *nitré* en position *ana;* celui-ci est en lamelles brillantes, fusibles à 162°. Son *chloroplatinate* $[C^9H^4Br^2(AzO^2)Az.HCl]^2PtCl^4$ cristallise en aiguilles rouge-brique qui ne s'altèrent pas à 310°.

*L'a.-amido-o.-p.-dibromoquinoléine* cristallise en aiguilles fusibles à 184°. On la prépare comme son isomère décrit plus haut.

*M.-a.-dibromoquinoléine.* — On la prépare d'après les procédés habituels au moyen de la dibromaniline symétrique $(AzH^2{}_{(1)}Br_{(3)}Br_{(5)})$. Elle cristallise dans l'alcool en belles aiguilles brillantes fusibles à 110°, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique, volatiles avec la vapeur d'eau.

Le *chlorhydrate* est en petites aiguilles incolores, fusibles à 158°.

Le *chloroplatinate* forme de petites aiguilles orangées, qui se décomposent vers 240°.

*M.-p.-dibromoquinoléine.*— Même préparation que pour le composé précédent. On la sépare mécaniquement, par triage des cristaux, du dérivé p.-a.-dibromé qui prend naissance dans la même réaction. Prismes fusibles à 95°.

*P.-a.-dibromoquinoléine.* — Obtenue, comme on vient de l'indiquer, cette base cristallise en aiguilles fusibles à 124°. Le *chlorhydrate* est en petits cristaux blancs qui se décomposent à la température du bain-marie. Le *chloroplatinate* forme de petites aiguilles orangées qui se décomposent à 250-255°. AD. F.

**Sur l'o.-m.-dibromoquinoléine et sur quelques dérivés de la m.-bromo- et de l'a.-bromoquinoléine; Ad. CLAUS** et **G. N. VIS** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **40**, p. 382-387]. — *L'o.-nitro-m.-bromoquinoléine* fusible à 192° fournit par réduction au moyen du chlorrue stanneux *l'o.-amido-m.-bromoquinoléine*, en petits cristaux jaunâtres, fusibles à 62°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, solubles dans l'eau bouillante. Traitée par le chloroforme et la potasse alcoolique, elle donne la réaction des carbylamines. Le *chloroplatinate*

$[C^9H^5Br(AzH^2)Az.HCl]^2PtCl^4$ cristallise en aiguilles rougeâtres, qui se décomposent à 180°.

L'*o.-m.-dibromoquinoléine* s'obtient en soumettant à la réaction de Sandmeyer le dérivé amidé précédent. Elle cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 112°. On peut aussi la préparer en chauffant à 300° un mélange de bromure de potassium et d'acide m.-bromoquinoléine-o.-sulfonique.

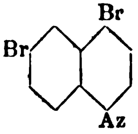
L'*a.-bromoquinoléine*, décrite dans un mémoire antérieur, fond à 52° et non à 48°. Elle forme un oxalate très peu soluble dans l'alcool froid : ce sel peut être avantageusement employé pour la purification de la base.

Le produit principal de la nitration de cette bromoquinoléine est la *p.-nitro-a.-bromoquinoléine*, fusible à 148° : on peut la convertir au moyen de la réaction de Sandmeyer en p.-a.-dibromoquinoléine, fusible à 124°.

La p.-nitro-a.-bromoquinoléine ne se combine pas avec l'iodure de méthyle.

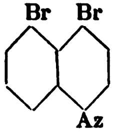
La *p.-nitro-a.-bromoquinoléine* $C^9H^5Br(AH^2)Az$ forme des cristaux jaunâtres, fusibles à 105°. Son *chloroplatinate* $[C^9H^5Br(AzH^2 Az.HCl]^2PtCl^4$ cristallise en longues aiguilles rougeâtres, qui brunissent à 195-200° et se décomposent entièrement à 260°. AD. F.

**Dérivés bromés de la quinoléine; Ad. CLAUS** et **Ad. WELTER** [*Journ f. prakt Ch.* (2), t. **40**, p. 387-396]. — *P.-γ-dibromoquinoléine*



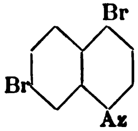
— On chauffe pendant quatre à six heures à 200° le dibromure de bromhydrate de p.-bromoquinoléine; le produit de la réaction est alcalinisé par la soude, distillé dans un courant de vapeur d'eau, puis transformé en chlorhydrate : on sépare par précipitation fractionnée la p.-γ-dibromoquinoléine d'un dérivé tribromé qui l'accompagne dans la réaction et du dérivé monobromé qui n'a pas été attaqué. Cette base cristallise en longues aiguilles brillantes fusibles à 130°, sublimables, volatiles avec la vapeur d'eau. Le *chlorhydrate* est en prismes incolores, à quatre faces, fusibles à 185°; le *nitrate* forme des aiguilles incolores fusibles à 158°; le *chloroplatinate* se présente en petits cristaux prismatiques d'un jaune clair, qui ne s'altèrent pas à 300°. L'*iodométhylate* prend naissance à la température de 120-140°; il cristallise en prismes peu solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool.

*A.-γ-dibromoquinoléine*



— Même préparation que pour la base précédente. Longues aiguilles nacrées fusibles à 86°, sublimables, volatiles avec l'eau et avec l'alcool. Le *chlorhydrate* est en lamelles rhombiques, brillantes, fusibles à 183°. Le *chloroplatinate* forme des prismes jaunes hexagonaux. Le *nitrate* est en lamelles incolores, fusibles à 147°. Le *sulfate* est également cristallisable. L'*iodométhylate* se produit à la température ordinaire; il est en cristaux rougeâtres, qui brunissent à 250° et fondent à 253°. Le *chlorométhylate* cristallise en aiguilles incolores, et donne un *chloroplatinate* en lamelles hexagonales.

*M.-γ. dibromoquinoléine*



—Même préparation que précédemment. Rhomboèdres ou prismes incolores, fusibles à 126-127°, sublimables, volatils avec la vapeur d'eau. Le *chlorhydrate* est très peu soluble; le *nitrate* forme des prismes incolores fusibles à 178°; le *chloroplatinate* est en prismes orangé clair, qui se décomposent au dessus de 310°. L'*iodométhylate* se produit à 130-140°: aiguilles microscopiques jaune clair fusibles à 217°, très peu solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

AD. F.

**Acides sulfoniques de la γ-bromoquinoléine; Ad. CLAUS** et **W. SCHMEISSER** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **40**, p. 447-454].— L'acide sulfurique fumant à 30-40 0/0 $SO^3$ (5 p.) convertit la γ-bromoquinoléine (1 p.) à la température du bain-marie en un mélange de deux acides sulfonés, qu'on peut précipiter par l'eau et séparer l'un de l'autre par l'action de l'alcool à 96 0/0 bouillant.

L'*acide γ-bromoquinoléine-m.-sulfonique* cristallise en lamelles rhombiques, insolubles dans l'alcool bouillant, infusibles à 300°.

Le *sel de sodium* est en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau; le *sel de potassium* cristallise en aiguilles renfermant 1 molécule d'eau; le *sel de calcium* $(C^9H^5BrAz.SO^3)^2Ca + 4H^2O$ est en aiguilles blanches; il en est de même du *sel de baryum* $(C^9H^5BrAz.SO^3)^2Ba + H^2O$; le *sel de cuivre*

$$(C^9H^5BrAz.SO^3)^2Cu + H^2O$$

est une poudre cristalline verte; le *sel d'argent* forme de fines aiguilles anhydres. L'*éther éthylique*, $C^9H^5BrAz.SO^3C^2H^5$, cristallise en fines aiguilles fusibles à 100°. Le *chlorure* $C^9H^5BrAz.SO^2Cl$ se présente en aiguilles incolores ou en lamelles brillantes, fusibles à 130°. La *sulfamide* est en petites aiguilles fusibles à 213°.

L'*acide γ-bromoquinoléine-a.-sulfonique* se présente en longues aiguilles soyeuses, renfermant 1,5 molécule d'eau; il est très soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne l'acide hydroquinoléine-a.-sulfonique décrit par Lellmann.

Le *sel de potassium* $C^9H^5BrAz.SO^3K + H^2O$ est en lamelles clinorhombiques assez solubles dans l'eau; le *sel de sodium* est en aiguilles anhydres; le *sel de calcium* $(C^9H^5BrAz.SO^3)^2Ca + 7H^2O$ forme de longues aiguilles très solubles; il en est de même du *sel de baryum* $(C^9H^5BrAz.SO^3)^2Ba + 3H^2O$; le *sel de cuivre* $(C^9H^5BrAz.SO^3)^2Cu + 7H^2O$ est une masse cristalline verte. Le *sel d'argent* est un précipité blanc, lourd, amorphe. Le *chlorure* $C^9H^5BrAz.SO^2Cl$ cristallise en aiguilles fusibles à 82°. L'*amide* se présente en petites aiguilles fusibles à 255°. L'*éther éthylique* $C^9H^5BrAz.SO^3C^2H^5$ est en aiguilles fusibles à 125°.

Traités par deux molécules de brome, ces deux acides bromoquinoléine-sulfoniques se convertissent en *tribromoquinoléines*. Celle qui dérive de l'acide m.-sulfoné est en grands prismes brillants fusibles à 171°; celle qui dérive de l'acide a.-sulfoné forme de fines aiguilles fusibles à 300°. AD. F.

**Acides sulfoniques de l'a.-bromoquinoléine; Ad. CLAUS** et **O. WÜRTZ** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2) t. **40**, p. 454-460]. — On chauffe à 130-140° pendant 6-8 heures un mélange d'a.-bromoquinoléine avec 5 fois son poids d'acide sulfurique fumant (à 30 0/0 $SO^3$). Le produit de la réaction, versé dans l'eau, laisse déposer l'acide a.-bromoquinoléine-o.-sulfonique; les eaux-mères, neutralisées par la baryte et filtrées, fournissent par concentration des cristaux d'a.-bromoquinoléine-p.-sulfonate de baryum.

L'acide *a.-bromoquinoléine.o.-sulfonique* cristallise avec deux molécules d'eau en aiguilles incolores et brillantes, qui se déshydratent à 120°.

Le *sel de sodium* $C^9H^5BrAz.SO^3Na + 2H^2O$ est en aiguilles soyeuses, très solubles dans l'eau; il en est de même du *sel de potassium* $C^9H^5BrAz.SO^3K + 2H^2O$, et du *sel de calcium* $(C^9H^5BrAz.SO^3)^2Ca + 4H^2O$. Le *sel de baryum* $(C^9H^5BrAz.SO^3)^2Ba + 3H^2O$ cristallise en petites aiguilles peu solubles dans l'eau bouillante. Le *sel de cuivre*

$$(C^9H^5BrAz.SO^3)^2Cu + 5H^2O$$

est en petites aiguilles vertes très solubles; le *sel d'argent* $C^9H^5BrAz.SO^3Ag$ forme de petites lamelles blanches assez solubles; le *sel de plomb* est une poudre blanchâtre, peu soluble.

Le *chlorure* $C^9H^5BrAz.SO^2Cl$ cristallise en prismes ou en lamelles fusibles à 125°. L'*amide* est en petites aiguilles fusibles à 205°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'*éther éthylique* $C^9H^5BrAz.SO^3C^2H^5$ forme des cristaux jaunes fusibles à 110°.

Le brome en présence de l'eau transforme l'acide a.-bromoquinoléine-o.-sulfonique en une *tribromoquinoléine* dont l'étude n'est pas terminée.

L'acide *a.-bromoquinoléine-p.-sulfonique* cristallise en petites aiguilles incolores, anhydres, très solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Le *sel de sodium* $C^9H^5BrAz.SO^3Na + H^2O$ est en aiguilles brillantes, très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium* $(C^9H^5BrAz.SO^3)^2Ca + 7H^2O$ est en aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau froide. Le *sel de baryum* $(C^9H^5BrAz.SO^3)^2Ba + 2H^2O$ forme des aiguilles blanches très solubles dans l'eau. Le *chlorure* $C^9H^5BrAz.SO^2Cl$ est en cristaux incolores, fusibles à 95°. L'*amide* fond à 195°. L'*éther éthylique* $C^9H^5BrAz.SO^3C^2H^5$ est en lamelles jaunâtres fusibles à 130°.

Le brome attaque à chaud la solution aqueuse de l'acide a.-bromoquinoléine-p.-sulfonique avec formation d'une *tribromoquinoléine* fusible à 248°. AD. F.

**Sur l'acide p.-bromoquinoléine-o.-sulfonique et l'o-nitro-p.-bromoquinoléine; Ad. CLAUS et G. HUSCHLAG** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. 40, p. 460-465]. — L'acide *p.-bromoquinoléine-o.-sulfonique* est l'unique produit de l'action de l'acide sulfurique fumant (à 30 0/0 $SO^3$) sur la p.-bromoquinoléine à la température de 120-125°. Il cristallise en belles aiguilles blanches anhydres, infusibles à 350°.

Le *sel de potassium* $C^9H^5BrAz.SO^3K + H^2O$ est en longues lamelles ou en petites aiguilles peu solubles dans l'eau froide. Le *sel d'argent* cristallise en belles aiguilles brillantes et anhydres. L'*éther éthylique* $C^9H^5BrAz.SO^3C^2H^5$ forme de longues aiguilles incolores et soyeuses, fusibles à 139°.

Le brome transforme la solution aqueuse bouillante de cet acide en une tribromoquinoléine qui cristallise en aiguilles incolores fusibles à 185°.

La réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique le convertit en acide hydroquinoléine-o.-sulfonique, fusible à 243°.

*L'a.-nitro-p.-bromoquinoléine* a déjà été préparée et décrite par La Coste (*Bull.*, t. **39**, p. 137). Elle cristallise en grandes aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 130°, et forme un chlorhydrate et un chloroplatinate bien cristallisés. L'*iodométhylate* $C^9H^5Br(AzO^2)Az.CH^3I$ se produit à 130-140°; il cristallise en longues aiguilles rouges fusibles avec décomposition à 265°.

Oxydée par le permanganate de potassium, cette base se convertit en acide quinoléique.

*L'a.-amido-p.-bromoquinoléine* également décrite par La Coste (*loc. cit.*) est en grandes aiguilles incolores et soyeuses fusibles à 160°. On peut la convertir par la méthode de Sandmeyer en a.-p.-dibromoquinoléine. AD. F.

**Sur l'α-bromoquinoléine; Ad. CLAUS et G. POLLITZ** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **41**, p. 41-48]. — *α-bromoquinoléine* $C^9H^6BrAz$. — On chauffe pendant trois à quatre heures à 120-130°, dans un courant d'acide carbonique, un mélange intime de carbostyrile et de pentabromure de phosphore; on distille dans un courant de vapeur d'eau, qui entraîne la base, et on fait enfin recristalliser dans l'alcool. Fines aiguilles brillantes, incolores, fusibles à 48-49°. Soumise à une ébullition prolongée avec de l'eau, cette bromoquinoléine se décompose avec formation de carbostyrile; avec les acides, cette dernière réaction est plus rapide.

Le chloroplatinate $(C^9H^6BrAz.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ cristallise en belles aiguilles orangées.

L'iodométhylate se produit rapidement à la température de 120°; il se présente en petites aiguilles jaunes, douées d'une saveur amère, qui commencent à se décomposer à 210°. Traité par le chlorure d'argent, il se convertit en chlorométhylate, petits prismes fusibles à 110°; le chloroplatanate $(C^9H^6BrAz.CH^3Cl)^2PtCl^4+2H^2O$ cristallise en longues aiguilles orangées, fusibles avec décomposition à 220°.

Traitée à basse température par un mélange d'acides nitrique (3 p.) et sulfurique (10 p.), l'α-bromoquinoléine fournit un mélange de plusieurs dérivés mononitrés, parmi lesquels les auteurs ont pu isoler trois composés définis.

La *nitro-α-bromoquinoléine* 1 cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 244°; chauffée avec de l'eau ou mieux avec de l'acide chlorhydrique, elle se transforme en un nitrocarbostyrile fusible à 283°.

La *nitro-α-bromoquinoléine* 2 se présente en prismes ou en lamelles fusibles à 225-228°. Par ébullition avec les acides, elle donne un nitrocarbostyrile fusible à 163°; ce dernier fournit des sels de potassium et de sodium, un chlorhydrate et un chloroplastinate $[C^9H^5(AzO^2)(OH)Az.HCl]^2PtCl^4+H^2O$, bien cristallisés.

La *nitro-α-bromoquinoléine* 3 forme des lamelles ou des aiguilles fusibles à 110°. Elle donne par les acides un nitrocarbostyrile fusible avec décomposition à 302°.

*Acide-α-bromoquinoléine-sulfonique.* — On l'obtient en chauffant pendant huit heures à 120-130° un mélange de bromoquinoléine (1 p.) et d'acide sulfurique fumant (10 p.) à 40 0/0 $SO^3$. On verse ensuite dans l'eau, et on neutralise par la baryte.

L'acide-α-bromoquinoléine-sulfonique cristallise en petites aiguiles incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles avec décomposition à 288-290°.

Le sel de potassium $C^9H^5BrAz.SO^3H+H^2O$ est en aiguilles ou en lamelles incolores, très solubles; le sel de cuivre forme des lamelles brillantes d'un vert clair. Le sel d'argent

$$C^9H^5BrAz.SO^3Ag+H^2O$$

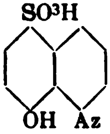
forme des aiguilles nacrées.

Les éthers méthylique et éthylique forment de petites aiguilles solubles dans l'éther; ils fondent l'un à 190° et l'autre à 135°.

Traité en solution aqueuse par le brome, l'acide α-bromoquinoléine-sulfonique se convertit en une *tribromoquinoléine* fusible à 247-248°; cette base cristallise dans l'acide acétique en aiguilles renfermant $C^9H^4Br^3Az+C^2H^4O^2$.

La réduction de l'acide α-bromoquinoléine-sulfonique n'a pas fourni de résultats nets. AD. F.

**Sur l'acide o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique; Ad. CLAUS et M. POSSELT** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **41**, p. 32-41]. — *Acide o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique*



— On dissout peu à peu 1 partie d'o.-oxyquinoléine dans 6-8 parties d'acide sulfurique fumant, refroidi dans un mélange refrigérant; on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures, puis on précipite par l'eau. Longues aiguilles incolores, contenant 1 molécule d'eau de cristallisation, insolubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, la ligroïne, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique dilué. Cet acide se déshydrate à 120° et commence à se décomposer à 270°. Sa solution aqueuse se colore en vert par le chlorure ferrique.

Le sel neutre de sodium $C^9H^5Az(OH)SO^3Na + H^2O$ forme de grands cristaux clinorhombiques, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le sel basique $C^9H^5Az(ONa)(SO^3Na) + 2H^2O$ cristallise en aiguilles incolores; on l'obtient en saturant l'acide par la soude, tandis que le sel neutre se prépare au moyen du carbonate de sodium.

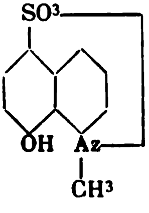
Le sel neutre de potassium $C^9H^5Az(OH)(SO^3K) + H^2O$ forme de grands cristaux hexagonaux.

Le sel basique $C^9H^5Az(OK)(SO^3K + 3H^2O$ est en longues aiguilles clinorhombiques.

Le sel neutre de baryum $[C^9H^5Az(OH)(SO^3)]^2Ba + H^2O$ se présente en petites aiguilles incolores. Il en est de même du sel de calcium $[C^9H^5Az(OH)(SO^3)]^2Ca + H^2O$.

Le sel d'argent est un précipité blanc qui noircit rapidement.

*Bétaïne o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique*



— Ce composé prend naissance lorsqu'on chauffe à 180° un mélange d'iodure de méthyle et d'o.-oxyquinoléine-a.-sulfonate d'argent, ou mieux, lorsqu'on chauffe à 110° une solution chlorhydrique d'acide o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique avec l'iodure de méthyle. Fines aiguilles qui se décomposent sans fondre vers 250°.

*Acide bromo-o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique*

$$C^9H^4BrAz(OH)(SO^3H) + H^2O.$$

— On le prépare en traitant à froid une solution aqueuse de l'acide précédent par une solution acétique de brome. Petites aiguilles jaunes qui perdent à 120° leur eau de cristallisation et qui se décomposent vers 280°.

*Dibromo-o.-oxyquinoléine* $C^9H^4Br^2Az(OH)$. — C'est le produit de l'action directe du brome (non dissous) sur une solution aqueuse d'acide o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique, même lorsque ce dernier est en excès. Aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 196°.

*Acide o.-bromoquinoléine-a.-sulfonique* $C^9H^5BrAz(SO^3H) + H^2O$. — On chauffe à 130-140° un mélange d'acide o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique bien desséché et de perbromure de phosphore. On obtient ainsi le *bromure bromoquinoléine sulfonique* $C^9H^5BrAz\ SO^2Br$, qui cristallise dans le chloroforme on petites aiguilles. On n'a plus qu'à décomposer ce dernier par ébullition avec l'eau.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, cet acide se transforme en acide hydroquinoléine-a.-sulfonique,

*Tribromoquinoléine.* — On obtient, en chauffant à 160-170° un mélange d'acide o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique, avec 4,5 molécules de perbromure de phosphore, une tribromoquinoléine qui cristallise en aiguilles blanches et soyeuses, fusibles à 168°. Ce composé est peut-être identique avec la tribromoquinoléine fusible à 168°, obtenue par MM. Claus et Welter au moyen de la γ-bromoquinoléine; elle serait, dans cette hypothèse, la γ-o.-a.-tribromoquinoléine.

*Acide o.-chloroquinoléine-a.-sulfonique.* — On l'obtient à l'état de chlorure au moyen du perchlorure de phosphore et de l'acide o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique; il forme des cristaux incolores contenant 1 molécule d'eau, qui se décomposent vers 280°.

Le *chlorure* est en petites aiguilles incolores, qui se décomposent sans fondre; il en est de même de l'*amide*.

La *trichloroquinoléine*, obtenue au moyen d'un excès de perchlorure, est en aiguilles incolores, fusibles à 68°.

*O.-ana-dioxyquinoléine* $C^9H^5Az(OH)^2$. — C'est le produit de la fusion de l'acide o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique avec de la potasse. Petites aiguilles se décomposant sans fondre au-dessus de 270°.

*Acide o.-oxyquinoléine-disulfonique* $C^9H^4Az(OH)SO^3H)^2 + H^2O$. — Grandes aiguilles incolores, se décomposant sans fondre vers 280°, obtenues par l'action de l'acide sulfurique fumant à *chaud* sur l'o.-oxyquinoléine.

Les acides oxyquinoléinesulfoniques, traités à froid par l'acide nitrique fumant et abandonnés pendant vingt-quatre heures avec ce réactif, se convertissent en *dinitro-oxyquinoléine*

$$C^9H^4Az(OH)(AzO^2)^2,$$

aiguilles se décomposant sans fondre vers 260-270°. AD. F.

**Sur quelques sels doubles quinoléiques; E. BORSBACH** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 431). — L'auteur décrit un certain nombre de sels doubles obtenus en traitant la quinoléine ou son chlorhydrate, par des sels métalliques halogènes en solution dans l'eau. Ce sont :

Le chloromanganite de quinoléine $MnCl^2, C^9H^7Az.HCl$,
Le chloroferrate de quinoléine $Fe^2Cl^6, 2(C^9H^7AzHCl)$ (fond à 150°),
Le chlorure de cobalt diquinoléine $CoCl^2, 2C^9H^7Az$,
Le chlorure cuivrique-diquinoléine $CuCl^2, 2C^9H^7Az$,
L'acétate cuivrique-diquinoléine $Cu(C^2H^3O^2)^2, 2C^9H^7Az$,
L'iodure de zinc-diquinoléine $ZnI^2, 2C^9H^7Az$,
Le chlorocadmiate de quinoléine $CdCl^2, C^9H^7Az.HCl + H^2O$,
Le bromure de cadmium de quinoléine $CdBr^2, C^9H^7Az$,
L'iodure de cadmium-diquinoléine $CdI^2, 2C^9H^7Az$,
Le chlorostannite de quinoléine $SnCl^2, 2C^9H^7Az.HCl$,
Le chlorostannate de quinoléine $SnCl^4, {}^2(C^9H^7Az.HCl)$,
Le bromure mercurique-quinoléine $HgBr^2, C^9H^7Az$ (fond à 204°),
L'iodure mercurique-quinoléine $HgI^2, C^9H^7Az$ (fond à 168°),
Le chloromercurate de quinoléine $HgCl^2, 2(C^9H^7Az.HCl) + 2H^2O$ (fond à 90°).

La quinoléine ajoutée à une solution de nitrate de plomb y précipite un nitrate basique de composition $Pb(AzO^3)^2.Pb(OH)^2$.

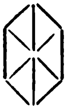
L. BV.

**Action de la quinoléine sur le sulfate de cuivre; E. BORSBACH** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 924). — Lachowicz décrit une combinaison de quinoléine et de sulfate de cuivre $3C^9H^7Az.2CuSO^4.H^2O$ (*Monatsh. f. Ch.*, t. **10**, p. 884), tandis que l'auteur a obtenu une combinaison différente

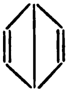
$$2SO^4Cu.3Cu(OH)^2 + 4H^2O.$$

L. BV.

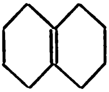
**Sur la formation du noyau quinoléique; ses rapports avec la constitution de la benzine; W. MARCKWALD** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1015). — Outre la formule concentrique de Bæyer



on peut considérer, pour la benzine, deux autres formules de constitution, celle de Kékulé et celle de Dewar

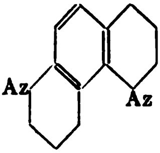


Quelle que soit la formule que l'on admette, on s'accorde à croire pour la naphtaline à l'existence d'une double liaison à l'endroit de la soudure des noyaux.

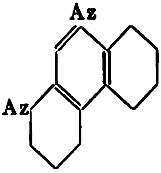


Naphtaline.

Cela posé, considérons l'application de la réaction de Skraup aux diamines aromatiques. La formule de Kékulé conduit à admettre que les deux nouveaux noyaux formeront un noyau phénanthrénique.

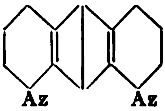


Avec la métaphénylènediamine.

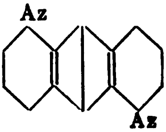


Avec la paraphénylènediamine.

Au contraire, la formule de Dewar conduit forcément à un chainon anthracénique



Avec la métaphénylènediamine.



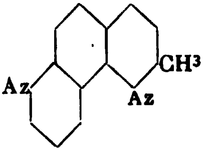
Avec la paraphénylènediamine.

Avec la formule concentrique de Bæyer on doit pouvoir préparer les deux noyaux isomères.

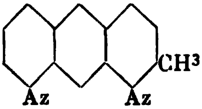
Jusqu'ici les expériences ont donné raison à la formule de

Kékulé. Les phénanthrolines de Skraup sont les dérivés phénanthréniques, les naphtoquinoléines de Skraup et Cobenzl (*Bull.*, t. **49**, p. 550) sont également phénanthréniques. Bien plus, il ressort d'expériences de Lellmann et Schmidt (*Bull.*, t. **49**, p. 651) que si l'on substitue par Br ou $AzO^2$ l'atome d'hydrogène dont le départ doit donner lieu à la formation de la chaîne phénanthrénique, dans l'espoir de forcer la combinaison à donner une chaîne anthracénique, il y a départ d'acide bromhydrique ou d'acide nitreux et formation du dérivé phénanthrénique.

Il n'y a qu'une exception indiquée par Gerdeissen (*Bull.* 3e série, t. **3**, p. 287) qui a obtenu avec la métamidoquinoléine et la réaction de Skraup deux isomères dont l'un, qui se forme en bien plus grande quantité, est



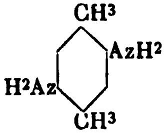
et l'autre est sans doute l'*anthracoline*



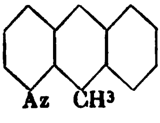
Il n'a d'ailleurs donné de cette constitution aucune preuve expérimentale.

L'auteur s'est proposé de décider la question en partant d'une diamine qui ne puisse donner qu'une chaîne anthracénique.

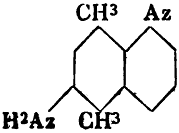
Il a employé la *paraxylylèneparadiamine*, obtenue par nitration de la paraxylidine et réduction du dérivé nitroamidé. Ce corps, qui a pour constitution



traité par la méthode de Skraup, devait donner le dérivé anthracénique



Il n'en est rien; l'auteur n'a obtenu que la formation d'un seul noyau pyridique; le produit qui prend naissance est la *paramidodiméthylquinoléine*

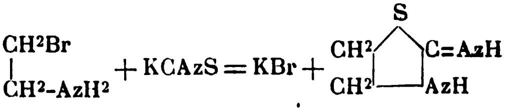


Qu'on augmente la quantité de glycérine, de nitrobenzine et d'acide sulfurique et le temps de l'ébullition, on obtient toujours le même produit.

Cette combinaison fond à 175° et bout au-dessus de 300°; son *picrate* fond à 182°, son dérivé acétylé à 212° et la *sulfo-urée* correspondante à 157-159°. L. BV.

**Sur la formation de lactames dans la série grasse; identité de la lactone pyranilpyroïque de Reissert avec la citraconanile; R. ANSCHÜTZ** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 887). — Article de polémique dans lequel l'auteur maintient l'identité de la *lactone pyranilpyroïque* et de la *citraconanile*, de l'*acide pyranilpyroïque* et de l'*acide mésaconalique*, de la *lactone dihydropyranilpyroïque* et de la *pyrotartranile*, de l'*acide dihydropyranilpyroïque* et de l'*acide pyrotartranilique*. L. BV.

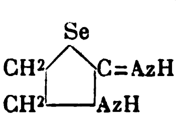
**Sur quelques pseudoséléno-urées; W. BARINGER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1003). — Dans un récent mémoire (*Bull.*, 3e série, t. **3**, p. 102), Gabriel a montré que le sulfocyanate de potassium se combinait à la brométhylamine suivant la réaction



$$\begin{matrix}CH^2Br\\ |\\ CH^2\text{-}AzH^2\end{matrix} + KCAzS = KBr + \begin{matrix} & S & \\ CH^2 & & C{=}AzH\\ CH^2 & \text{——} & AzH\end{matrix}$$

Les réactions analogues se passent avec la bromo-γ-propylamine et la bromo-β-propylamine. L'auteur a repris ces expériences en remplaçant le sulfocyanate par le *sélénocyanate* de potassium.

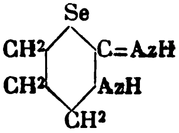
Il a obtenu l'*éthylène-pseudoséléno-urée*



$$\begin{matrix} & Se & \\ CH^2 & & C{=}AzH\\ CH^2 & \text{——} & AzH\end{matrix}$$

qui fond à 170°; son *picrate* fond à 220°. L'oxydation met le sélénium en liberté avec formation de la pseudo-urée correspondante, qui fond à 188-190°.

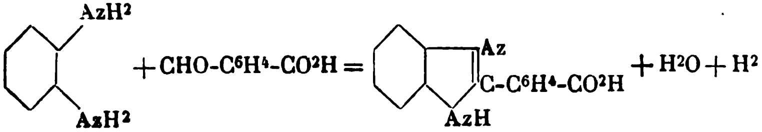
Le bromhydrate de γ-bromopropylamine et le sélénocyanate de potassium donnent naissance à la *triméthylène-pseudoséléno-urée*, qui fond à 133-135° :



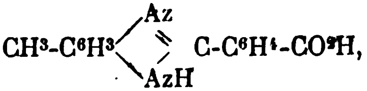
Son picrate fond à 50-53°.

Enfin le bromhydrate de β-bromopropylamine donne naissance, dans les mêmes conditions, à la *propylène-pseudoséléno-urée*, dont le picrate fond à 110° en se décomposant. L. BV.

**Action des orthodiamines sur l'acide aldéhydophtalique; A. BISTRZYCKI** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1042). — L'acide aldéhydophtalique a été obtenu par Racine (*Bull.*, t. **49**, p. 524, et t. **50**, p. 419). L'auteur établit qu'il réagit sur les diamines de la manière suivante :



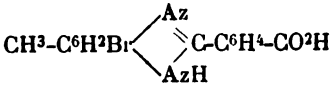
L'auteur a préparé ainsi l'acide *toluylènamidinebenzénylortho-carbonique*



$$CH^3\text{-}C^6H^3\left\langle{Az \atop AzH}\right\rangle C\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$$

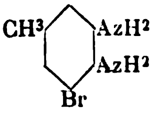
qui fond à 258°, avec l'orthotoluylènediamine.

L'acide *bromotoluylènamidinebenzényl-o.-carbonique*



$$CH^3\text{-}C^6H^2Br\left\langle{Az \atop AzH}\right\rangle C\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$$

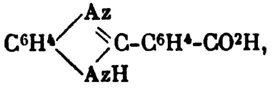
avec la bromototoluylènediamine



qui fond à 81-82°.

Cet acide se décompose à 267°.

L'acide *phénylènamidinebenzénylorthocarbonique*

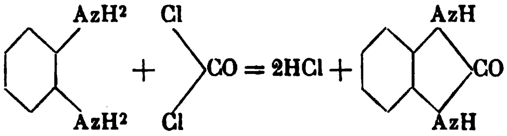


$$C^6H^4 \left< \begin{matrix} Az \\ AzH \end{matrix} \right> C\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H,$$

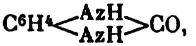
qui se décompose à 266°, avec l'orthophénylènediamine.

L'acide *naphtylènamidinebenzénylorthocarbonique*, qui se décompose à 280°, avec la naphthylènediamine décrite par Bamberger (*Bull.*, 3ᵉ série, t. 3, p. 342). L. BV.

**Action du phosgène sur les orthodiamines; A. HARTMANN** (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1046). — Quand on fait réagir le gaz phosgène sur les orthodiamines, on obtient des urées d'après l'équation générale :

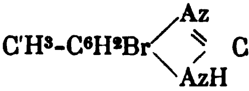


L'auteur a ainsi préparé l'*orthophénylènurée*

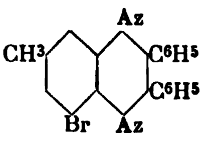


$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzH \\ AzH \end{matrix} > CO,$$

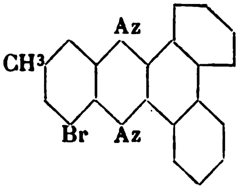
fusible à 307°; l'*orthotoluylènurée* fusible à 291-292°, la *bromotoluylènurée* qui fond à 324-325°.

Cette dernière a été préparée avec la bromotoluylènediamine décrite dans le mémoire précédent par Bistrzycki. Son *dérivé diacétylé* fond à 222-223°, son *dérivé mono-acétylé* à 167-168° ; quand on chauffe l'un de ces deux corps au-dessus de son point de fusion, il se transforme en *éthénylbromotoluylènamidine*  $CH^3\text{-}C^6H^2Br \left< \begin{matrix} Az \\ AzH \end{matrix} \right> C\text{-}CH^3$, qui fond à 197-198°. Le *dérivé dibenzoylé* fond à 244°.

Enfin la bromotoluylènediamine se combine au benzile en donnant la *diphénylbromotoluquinoxaline*



qui fond à 153-154° et avec la *phénanthrènequinone*, en fournissant une *bromotoluphénanthrazine*



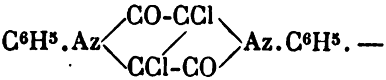
qui fond à 209-210°. L. BV.

**Sur quelques dérivés piaziniques; P. W. ABENIUS** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **41**, p. 79-87). — *Dioxanilide* $\mathrm{C^6H^5.Az}<\begin{smallmatrix}\mathrm{CO\text{-}CO}\\ \mathrm{CO\cdot CO}\end{smallmatrix}>\mathrm{Az.C^6H^5}$. — C'est le produit de l'oxydation de la diphényldiacidihydropiazine par l'acide chromique en solution acétique à l'ébullition. Ce corps cristallise en belles lamelles tétragonales, insolubles dans la plupart des dissolvants usuels. Chauffé pendant quelque temps avec un excès d'aniline, il se convertit en oxanilide :

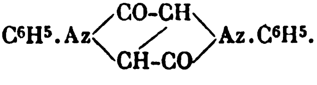
$$\mathrm{C^6H^5.Az}<\begin{smallmatrix}\mathrm{CO\cdot CO}\\ \mathrm{CO\text{-}CO}\end{smallmatrix}>\mathrm{Az.C^6H^5 + 2C^6H^5.AzH^2 = 2C^6H^5.AzH.CO.CO.AzH.C^6H^5}$$

Soumise à l'action prolongée d'un excès d'acide chromique en solution acétique bouillante, la dioxanilide se convertit en acide diphénylparabanique, fusible à 204°.

*Dioxal-p.-toluide* $\mathrm{CH^3_{(1)}\text{-}C^6H^4Az_{(4)}}<\begin{smallmatrix}\mathrm{CO\text{-}CO}\\ \mathrm{CO\text{-}CO}\end{smallmatrix}>\mathrm{Az_{(4)}\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3_{(1)}}$. — On l'obtient par l'oxydation de la di-p.-crésyldiacidihydropiazine. Lamelles hexagonales fusibles au-dessus de 300°. Les eaux-mères renferment de l'acide di-p.-crésylparabanique. L'oxydation de la di-o.-crésyldiacidihydropiazine par l'acide chromique en solution acétique bouillante fournit de l'acide di-o.-crésylparabanique, fusible à 202-203°.

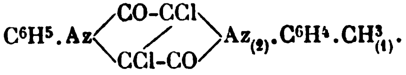
*Diphényldichlorodiacipiazine*  $\mathrm{C^6H^5.Az}<\begin{smallmatrix}\mathrm{CO\text{-}CCl}\\ \mathrm{CCl\text{-}CO}\end{smallmatrix}>\mathrm{Az.C^6H^5}$. — C'est le produit de l'action d'un mélange d'oxychlorure et de pentachlorure de phosphore sur la diphényldiacidihydropiazine. Ce composé cristallise dans l'alcool en aiguilles renfermant 1 molécule d'alcool, fusibles à 247°.

Les réducteurs (zinc et acide acétique, acide iodhydrique et phosphore) le convertissent en *diphényldiacipiazine*



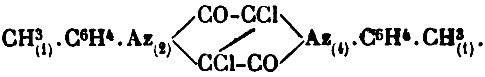
$$\mathrm{C^6H^5.Az}<\begin{smallmatrix}\mathrm{CO\text{-}CH}\\ \mathrm{CH\text{-}CO}\end{smallmatrix}>\mathrm{Az.C^6H^5}.$$

*Phényl-o.-crésyl-dichlorodiacipiazine*



Même préparation que pour le composé chloré qui précède. Aiguilles blanches fusibles à 174-175°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, peu solubles dans la ligroïne.

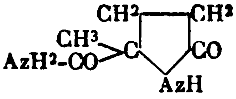
*O.-crésyl-p.-crésyldichlorodiacipiazine*



Ce composé cristallise avec 1 molécule d'alcool en aiguilles blanches, qui fondent à 146°. AD. F.

**Préparation et propriétés de quelques dérivés de la pyrrolidone** (II); **O. KÜHLING** (*D. ch. G*, t. **28**, p. 708). — (*Bull.*, 3e série, t. **8**, p. 932). — Quand on fait réagir l'acide cyanhydrique sur un mélange d'ammoniaque et d'éther lévulique, il se forme un nitrile que l'acide sulfurique concentré et froid transforme en amide.

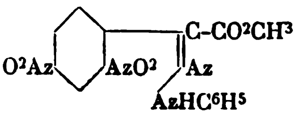
Cette amide, l'amide 2-*méthylpyrolidone*-2-*carbonique*



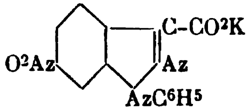
fond à 161°.

Si dans la réaction qui donne naissance au nitrile, on remplace l'ammoniaque par l'éthylamine, on obtient le *nitrile* 1-*éthyl*-2-*méthyl-pyrrolidone*-2-*carbonique*, dont l'amide fond à 183°, l'*acide* à 123°, la *thioamide* à 176° et l'*amidoxime* à 160°. L. BV.

**Sur les dérivés de l'indazol; H. STRASSMANN** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 714). — Victor Meyer a récemment montré (*D. ch. G.*, t. **27**, p. 320) qu'en faisant réagir le chlorure de *diazobenzine* sur le dinitrophénylacétate de méthyle, on obtenait une combinaison



qui jouit de propriétés acides. Elle donne avec la potasse alcoolique un sel potassique bleu, qui, par l'ébullition, se dédouble en alcool méthylique, nitrite de potassium et la combinaison



Ce sel de potassium est jaune. L'éther méthylique correspondant à ce sel de potassium fond à 192°. Quand on le traite par le chlorhydrate d'hydroxylamine, en solution dans l'alcool absolu, on obtient une poudre jaune fondant à 145° et qui n'est autre que l'éther éthylique du même acide.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine n'agit dans cette réaction que par un peu d'acide chlorhydrique libre.

Ce dérivé du *nitro-indazol* est remarquablement stable ; l'acide nitrique fumant le transforme en un dérivé nitré, fondant à 281° et l'acide sulfurique fumant, en un dérivé sulfoné.

Quant à l'acide nitreux, il fournit un corps fusible à 155-156° dont la formule n'a pas encore été déterminée. L. BV.

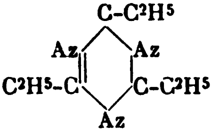
**Action du propionitrile sur les chlorures des acides gras en présence de chlorure d'aluminium. Sur le cyanurtriéthyle ; R. OTTO** et **J. TRÖGER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 759). — Quand on traite parties égales de propionitrile et de chlorure de propionyle par le chlorure d'aluminium, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on extrait de la masse, traitée par l'eau, des aiguilles fondant à 152-153°, qui furent décrites par les auteurs comme constituant l'amide propionylpropionique.

Or, quand on remplace le chlorure de propionyle par le chlorure d'acétyle, on obtient la même combinaison. Les auteurs ont reconnu depuis que cette prétendue amide propionylpropionique n'était autre que la *dipropionamide ;* ils l'ont identifiée avec le produit de l'action du propionitrile sur l'acide propionique et de l'acide chlorhydrique sec sur la propionamide.

La dipropionamide semble être amorphe. Elle est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans les dissolvants neutres.

L'*amide propionylpropionique* a été décrite par Israël (*Ann. ch.*, t. **231**, p. 197) qui l'a préparée à l'aide de l'éther. C'est une substance très soluble dans l'eau et même hygroscopique, fondant à 75°.

Les auteurs terminent leur mémoire par l'exposé de quelques expériences qu'ils ont faites avec le *cyanurtriéthyle*



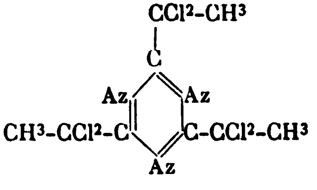
L'acide chlorhydrique en solution aqueuse le dédouble en acide propionique et chlorhydrate d'ammoniaque.

Le *cyanurtriéthyle* semble être un poison de la respiration.

L. BV.

**Sur la constitution de la citrazinamide** (III); **S. RUHEMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 831) *Bull. Soc. Chim.*, t. **48**, p. 204, et t. **50**, p. 476). — L'auteur combat en quelques mots une nouvelle formule de la *citrazinamide* indiquée par Loven (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3053). L. BV.

**Sur le poids moléculaire de l'α-dichloropropionitrile solide; R. OTTO** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 836). — L'α-dichloro-propionitrile a été découvert par l'auteur en 1860 (*Ann. Ch.*, t. **116**, p. 195) et étudié depuis par lui (*Ann. Ch.*, t. **132**, p. 181, et *Bull.*, t. **49**, p. 125). Quand on prend son poids moléculaire par la méthode de Raoult, on s'aperçoit qu'il correspond non pas à $CH^3\text{-}CCl^2\text{-}CAz$, mais à une formule triple. L'auteur propose alors de lui donner comme constitution :



L. BV.

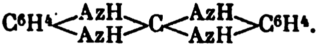
**Oxydation de l'orthophénylènediamine** (II); **O. FISCHER** et **E. HEPP** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 841 ; *Bull.*, 3ᵉ série, t. **1**, p. 813). — Le produit d'oxydation de l'orthophénylènediamine par le chlorure ferrique donne un *chlorhydrate* qui a pour composition $C^{12}H^{10}Az^4.HCl + 3H^2O$. Son sulfate, qui ressemble à l'acide chromique, a pour composition $C^{12}H^{10}Az^4.SO^4H^2 + 3H^2O$.

La combinaison $C^{12}H^{10}Az^4$ est, comme on sait, une *diamidophénazine*. Les deux groupes $AzH^2$ y sont en position ortho, car elle réagit aisément sur le benzile en donnant une quinoxaline de composition $C^{26}H^{16}Az^4$.

Quand on chauffe la diamidophénazine en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique à 200°, on la transforme en dioxyphénazine qui cristallise avec une demi-molécule d'eau.

Ce corps donne un dérivé *diacétylé* qui forme des lamelles d'un jaune clair, fondant à 230°.

Hübner et Frerichs ont décrit, il y a longtemps (*Bull.*, t. **27**, p. 131) un produit qu'ils ont obtenu par l'action de l'iodure de cyanogène sur l'orthophénylènediamine et auxquels ils donnaient comme constitution

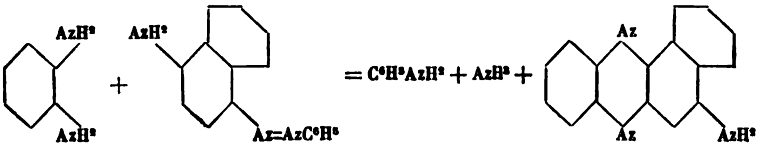


$$C^6H^4{<}\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}{>}C^6H^4.$$

Cette substance n'est autre que la diamidophénazine et l'iodure de cyanogène a agi simplement comme oxydant.

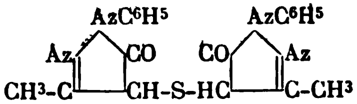
Les corps amidoazoïques sont très avides d'hydrogène et, par suite, peuvent produire un effet oxydant. C'est ainsi que Witt, en traitant l'α-naphthylamine par l'orthoamidoazotoluène, a obtenu un dérivé amidé de la naphtophénazine (eurhodine). L'auteur a appliqué le même procédé à l'orthophénylènediamine. Il a fait réagir sur cette dernière la benzinazo-α-naphtylamine, comptant obtenir une diamidophénazine. Il a ainsi préparé une *monamidophénazine* $C^{16}H^{11}Az^2$ qui fond à 264° et que l'acide chlorhydrique à 180° en tube scellé transforme en oxyphénazine. Cette dernière, distillée sur la poudre de zinc, est transformée en *naphtophénazine* fusible à 142° qui était déjà connue.

Ceci paraît expliquer la formation de l'*amido-α-naphtophénazine* fusible à 264° par le schéma

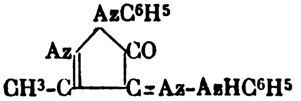


L. BV.

**Action de la phénylhydrazine sur l'éther thioacétylacétique** (II); **K. BUCHKA** et **C. SPRAGUE** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 847; *Bull.*, 3ᵉ série, t. **3**, p. 935). — *Thiophénylméthylpyrazolone.* — On dissout l'éther thioacétylacétique dans un peu d'acide acétique cristallisable et l'on y fait tomber peu à peu la quantité calculée de phénylhydrazine, également en solution acétique. Il faut avoir soin de refroidir. On abandonne le mélange à la température de la chambre ; il laisse déposer au bout de quelque temps des cristaux jaunes. Ce corps, à l'état de pureté, se décompose sans fondre à 183°. Il a pour constitution :

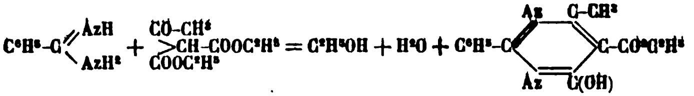

AzC6H5
AzC6H5
Az
CO
CO
Az
CH3-C
CH-S-HC
C-CH3

La phénylhydrazine le transforme en *phénylméthylpyrazolone-cétophénylhydrazone*

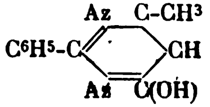

AzC6H5
Az
CO
CH3-C
C=Az-AzHC6H5

qui fond à 156°. L. BV.

**Action de la benzamidine sur l'éther acétomalonique ; A. PINNER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 161). — Quand on fait réagir la benzamidine sur l'éther acétylmalonique, on pourrait croire que la réaction se fait suivant le schéma :

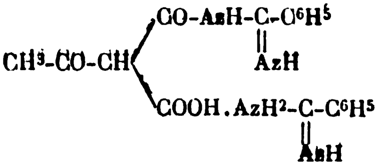

C6H5-C
AzH
AzH2
+
CO-CH3
CH-COOC2H5
COOC2H5
=
C2H5OH
+
H2O
+
C6H5-C
Az
C-CH3
C-CO2C2H5
Az
C(OH)

Il n'en est rien ; il se dégage de l'acide carbonique et de l'alcool et il se fait de la *phénylméthyloxypyrimidine*


Az
C-CH3
C6H5-C
CH
Az
C(OH)

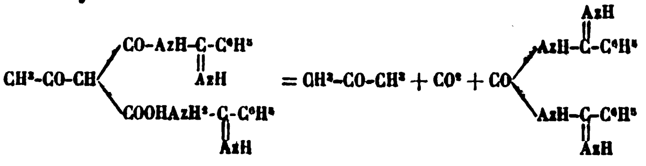
L'auteur a préparé toutes ses pyrimidines en traitant à froid le chlorhydrate de l'amidine par une lessive de soude et l'éther acétylacétique substitué et abandonnant le mélange à lui-même pendant plusieurs jours. Il pense qu'il pourrait, dans ce cas, remplacer la soude par du carbonate de potassium qui suffirait à déplacer l'amidine.

Dans ces conditions, la benzamidine et l'éther acétylmalonique ont donné un corps fondant à 71°, et qui est tout simplement un mélange du benzamidine de cet acide et de son sel de benzamidine


CO-AzH-C-C6H5
AzH
CH3-CO-CH
COOH.AzH2-C-C6H5
AzH

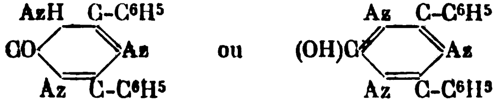
On conçoit que ce corps ne se formait pas en présence de soude libre, car celle-ci l'eût détruit.

Ce sel se décompose aisément ; l'éther acétomalonique se transforme en acétone et acide carbonique et ce dernier à l'état naissant s'unit aux 2 molécules de benzamidine pour donner une urée, la *benzamidylurée*:

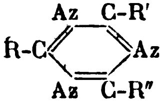

CH³-CO-CH
CO-AzH-C-C⁶H⁵
AzH
COOHAzH³-C-C⁶H⁵
AzH
= CH³-CO-CH³ + CO² + CO
AzH-C-C⁶H⁵
AzH
AzH-C-C⁶H⁵
AzH

Benzamidylurée.

Cette *benzamidylurée* se dédouble également aisément en ammoniaque et

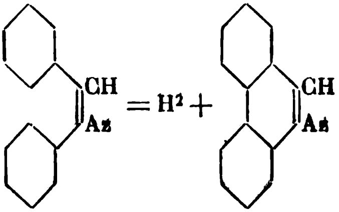

AzH
C-C⁶H⁵
CO
Az
Az
C-C⁶H⁵
ou
Az
C-C⁶H⁵
(OH)C
Az
Az
C-C⁶H⁵

Ce corps, que l'auteur nomme *diphényloxycyanidine*, est par sa constitution intermédiaire entre l'acide cyanurique et les *tricyanures*.


Az
C-R'
R-C
Az
Az
C-R''

Ce corps fond à 289°. L. BV.

**Sur la phénanthridine** ; **A. PICTET** et **H. ANKERSMIT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3339). — L'auteur a obtenu cette nouvelle et très intéressante base en faisant passer des vapeurs de benzyldinaniline dans un tube de verre chauffé au rouge vif.


CH
Az
= H² +
CH
Az

Le mot de *phénanthridine* a été créé par M. Etard (*C. R.*, t. **95**, p. 730), qui a appelé *méthylphénanthridine* un produit qu'il avait obtenu par la condensation pyrogénée de la *benzylidène, orthotoluidine*. A. Pictet a d'ailleurs démontré que, dans ce cas, la réaction se faisait aux dépens du groupe méthyle et que le corps qui prenait naissance était en réalité l'*α-phénylindol* (*Bull.*, t. **47**, p. 230).

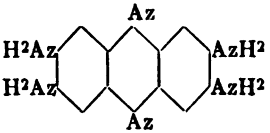
Les auteurs purifient leur phénanthridine en la faisant cristalliser à l'état de chloromercurate, et distillant ensuite la base régénérée.

La phénanthridine fond à 104° et bout sans décomposition au-dessus de 360°. Elle est très soluble dans les dissolvants neutres usuels, mais fort peu soluble dans l'eau, même à chaud.

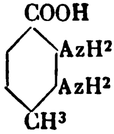
Ses propriétés la rapprochent de l'acridine; comme elle c'est une base assez forte. Leurs points de fusion sont assez voisins, l'acridine fond à 107°; mais ceux de leurs chloromercurates sont très différents. Celui de la phénanthridine fond à 190°, celui de l'acridine à 225°.

La phénanthridine se comporte comme une base tertiaire ; la réduction la transforme en une base fondant à 100° et donnant avec le nitrite de sodium un dérivé nitrosé cristallisé. Dans les mêmes conditions, l'acridrine donne un produit neutre, une sorte de carbazol, qui a des propriétés très différentes de celles du corps obtenu avec la phénanthridine. L. BV.

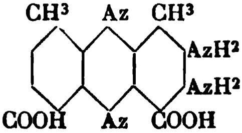
**Formation d'azines à l'aide d'orthodiamines et de polyamines; R. NIETZKI** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3039). — L'auteur a démontré dans un mémoire précédent en collaboration avec M. E. Müller (*Bull.*, 3e série, t. **3**, p. 756) que l'oxydation à l'air de la *tétramidobenzine* 1.2.4.5 se faisait avec formation d'une *tétramidodiphénazine*



Il se fait en même temps de l'ammoniaque. D'un autre côté, il résulte des recherches de O. Fischer et E. Hepp que ce corps est une *diamidophénazine* et Kehrmann a montré (*Bull.*, 3e série, t. **3**, p. 559) que l'oxydation de l'acide *orthodiamidoparatoluique*

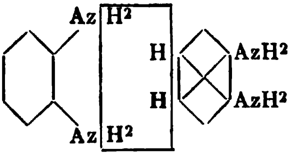


donnait naissance au corps :

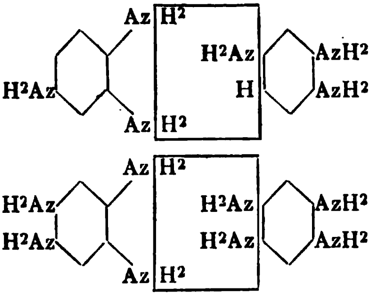

CH3
Az
CH3
AzH2
AzH2
COOH
Az
COOH

De plus, les triamines donnent aussi par oxydation des triamidophénazines.

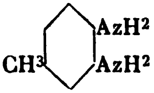
L'auteur explique ces différentes réactions en admettant que les atomes d'hydrogène enlevés par l'oxydation sont ceux qui sont placés en para par rapport aux groupements $AzH^2$. Ainsi, l'orthophénylènediamine s'oxyderait avec départ des six atomes d'hydrogène indiqués dans cette figure


Az
H2
H
AzH2
H
AzH2
Az
H2

Quand les positions para sont occupées par des groupements $AzH^2$, comme cela arrive pour la triamidobenzine et la tétramidobenzine, ces groupements $AzH^2$ disparaissent à l'état d'ammoniaque :


Az
H2
H2Az
AzH2
H2Az
H
AzH2
Az
H2
Az
H2
H2Az
H2Az
AzH2
H2Az
H2Az
AzH2
Az
H2

Mais si l'une des deux places para est occupée par un groupement plus stable que $AzH^2$, un groupe méthyle par exemple, la condensation n'a plus lieu. C'est ce qui se passe avec *l'orthocrésylènediamine*


AzH2
CH3
AzH2

L'oxydation de ce composé ne fournit pas d'azine. L. BV.

**Sur les produits d'oxydation de la quinoïdine; H. STRACHE** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 642-647). — En oxydant la quinoïdine (800gr) par l'acide nitrique concentré (26kg) d'abord à la température ordinaire, puis à l'ébullition jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus de précipité par l'ammoniaque, l'auteur a obtenu, entre autres produits, de l'acide α-β-γ-pyridinetricarbonique (73gr), de l'acide cinchomérique (48gr), de l'acide cinchominique (34gr) et un acide nitroquinoléine-carbonique, qui se décompose par la chaleur en donnant un sublimé d'ananitroquinoléine. AD. F.

**Action de la potasse sur les dérivés alcoylhalogénés de la papavérine; G. GOLDSCHMIEDT** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 673-692). — MM. Claus et Edinger ont avancé [*Bull.* (2), t. **3**, p. 29] que les produits d'addition de la papavérine et des chlorures, bromures ou iodures alcooliques se dédoublent de deux façons différentes et fournissent des composés isomériques suivant que l'on fait réagir sur eux l'oxyde d'argent ou la potasse. Les auteurs ont en outre attribué aux composés qu'ils ont décrits des propriétés tout autres que M. Stransky [*Bull.* (3), t. **2**, p. 689]. L'auteur a donc été amené à reprendre l'étude de ces divers produits.

Il résulte de ses expériences (pour le détail desquelles nous renvoyons au mémoire original) que M. Claus et ses élèves n'auraient eu entre les mains que des produits impurs, et que les résultats annoncés par M. Stransky seraient absolument exacts, sauf cependant sur deux points de détail. Cet auteur a décrit comme anhydres les chloroplatinates de méthyl- et d'éthylpapavérine; or ces sels renferment en réalité l'un $3H^2O$ et l'autre $3,5H^2O$; toutefois, le chloroplatinate de méthylpapavérine peut être obtenu anhydre si on le prépare par l'action successive du chlorure d'argent, puis du chlorure de platine sur l'iodométhylate de papavérine, au lieu de traiter successivement ce sel par la potasse, l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine.

L'auteur ajoute que le bromhydrate d'éthylpapavérine, préparé au moyen de l'acide bromhydrique et de l'oxyde d'éthylpapavérinium de M. Stransky, est identique en tous points, et notamment au point de vue cristallographique, avec le brométhylate de papavérine, obtenu par union directe de la papavérine et du bromure d'éthyle.

Enfin, tandis que MM. Claus et Hütlin admettent que l'action de la potasse sur les dérivés alcoylhalogénés de la papavérine a pour effet de produire une migration du groupe alcoylique de l'atome d'azote à un atome de carbone; l'auteur a constaté que la potasse bouillante décompose le bromméthylate de papavérine avec dégagement d'éthylamine et formation de deux nouveaux corps cristallisables; l'un fond vers 240°; l'autre fond à 180-181°, a pour formule $C^{19}H^{18}O^5$ (ou peut-être $C^{19}H^{20}O^5$) et renferme 4 groupements méthoxyle comme la papavérine elle-même. AD. F.

**Recherches sur les acides papavérique et pyropapavérique; G. GOLDSCHMIEDT** et **H. STRACHE** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 692-701).—*Acide papavérique* $C^{16}H^{13}AzO^7$. Cet acide cristallise avec une molécule d'eau, qu'il perd lentement à la température ordinaire et rapidement à 100°.

Chauffé pendant 6 à 7 heures au bain-marie avec un mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et de potasse caustique en solution aqueuse, l'acide papavérique donne une liqueur, qui, acidulée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer des aiguilles blanches, fusibles à 154-157°, ayant pour formule $C^{16}H^{14}Az^2O^7$. Cette *oxime* se colore en jaune à la lumière. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'acide sulfurique concentré en rouge foncé, soluble en jaune dans l'acide chlorhydrique avec formation d'un chlorhydrate, qui cristallise par évaporation en aiguilles jaunes.

*Acide pyropapavérique.*—Cet acide forme avec l'ammoniaque un sel qui se dissocie par l'évaporation à siccité. Ce sel donne les réactions suivantes : chlorure de calcium, dépôt lent de cristaux solubles à chaud ; chlorure de baryum, précipité blanc, soluble à chaud dans un excès d'eau ; sulfate ferreux, précipité floconneux blanc-jaunâtre ; chlorure ferrique, précipité floconneux, rose clair; sulfate de cobalt, trouble jaune, puis dépôt de cristaux roses; sulfate de nickel, rien; sulfate de chrome, précipité bleu-verdâtre, soluble en vert à chaud; sulfate de cuivre, précipité gélatineux verdâtre, passant au bleu clair par l'ébullition ; acétate de cuivre, même réaction que le sulfate; acétate de plomb, précipité gélatineux jaune, soluble dans un excès de réactif, avec formation d'un sel cristallisable qui se dépose à la longue; nitrate d'argent, précipité gélatineux jaune, se transformant à l'ébullition en cristaux blancs; chlorure mercurique, précipité jaune clair, soluble à chaud; nitrate mercureux, précipité jaune d'œuf, noircissant par l'ébullition.

Le *sel de calcium* $(C^{15}H^{12}AzO^5)^2Ca + 4H^2O$ cristallise en aiguilles.

Le *sel de baryum* $(C^{15}H^{12}AzO^{5})^{2}Ba + 4H^{2}O$ est en lamelles quadratiques.

Le *chlorhydrate* $C^{15}H^{13}AzO^{5}.HCl + H^{2}O$ est en aiguilles orangées.

Le *dérivé phénylhydrazinique* $C^{15}H^{13}AzO^{4}(C^{6}H^{6}Az^{2})$, préparé par la méthode habituelle, cristallise dans l'alcool en beaux prismes jaunes, qui se ramollissent vers 210° en rougissant et fondent en se décomposant à 223°. Ce dérivé fournit un *chlorhydrate* $C^{15}H^{13}AzO^{4}(C^{6}H^{6}Az^{2})HCl$ en beaux prismes rouge-cinabre.

L'*oxime* $C^{15}H^{13}AzO^{4}(AzOH)$ se prépare comme le dérivé correspondant de l'acido papavérique ; elle cristallise en aiguilles incolores fusibles à 226°, elle donne un *chlorhydrate* $C^{15}H^{14}Az^{2}O^{5}.HCl + H^{2}O$ en petites aiguilles orangées, qui se dissocient à 105°. AD. F.

**Sur l'iodométhylate de codéine; Zd. H. SKRAUP et D. WIEGMANN** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 732). — Les auteurs ont précédemment démontré que la distillation de la morphine avec de la potasse alcoolique fournit, comme unique produit volatil, de l'éthylméthylamine, et ils en ont conclu que l'atome d'azote de la morphine est uni avec un groupe méthyle et un groupe éthyle. Si cette hypothèse est exacte, l'iodométhylate de codéine doit fournir, dans les mêmes conditions de l'éthyldiméthylamine.

L'expérience a confirmé cette prévision : en chauffant l'iodométhylate de codéine avec de la potasse alcoolique, les auteurs ont obtenu de l'éthyldiméthylamine, mélangée seulement d'une trace de triméthylamine. AD. F.

**Sur l'huile éthérée de daucus carota ; M. LANDSBERG** [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 85-96]. — L'huile éthérée de carotte s'obtient en distillant dans un courant de vapeur d'eau soit les fruits, soit les racines de la plante. C'est un liquide épais, jaune, doué d'une odeur agréable, d'une saveur pénétrante, et présentant une réaction acide. Sa densité est 0,8829 à 20° ; sous une épaisseur de 10 centimètres, elle dévie à gauche le plan de polarisation de — 37°. Elle est entièrement soluble dans les dissolvants neutres usuels, alcool, éther, chloroforme, éther de pétrole, etc.

En soumettant cette huile à la distillation fractionnée, l'auteur l'a scindée en un terpène bouillant à 159-161° et qu'il a pu identifier par toute une série de réactions avec le *pinène*, et en un produit oxygéné $C^{10}H^{18}O$, bouillant entre 212 et 235°, et qui paraît très analogue au *cinéol*. Ce corps $C^{10}H^{18}O$ fournit un dibromure liquide; avec l'acide chlorhydrique, il ne donne pas de dérivé cristallisé; l'acide iodhydrique concentré paraît le transformer à 150° en un hydrocarbure $C^{10}H^{20}$. AD. F.

---

## CHIMIE BIOLOGIQUE.

**Sur la préparation de l'albumine d'œuf cristallisée et sur la cristallisabilité des substances colloïdes; F. HOFMEISTER** (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 165-173).— L'albumine d'œuf, fraîche et bien exempte de jaune, est battue en neige et abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures : le liquide limpide est ensuite séparé de la mousse par décantation, puis additionné de son volume d'une solution saturée et neutre de sulfate d'ammonium, qui précipite les globulines. La liqueur est filtrée, puis abandonnée à l'évaporation spontanée dans des vases à large surface : au bout de quelques jours, on voit se former un dépôt finement granuleux formé d'agrégats sphériques (globulites). Ce dépôt est recueilli, exprimé puis redissous dans une solution de sulfate d'ammonium à demi saturée, et la liqueur ainsi obtenue est de nouveau abandonnée à l'évaporation spontanée.

Au bout de trois autres traitements semblables, le dépôt produit n'est plus formé de globulites, mais de sphérolites, c'est-à-dire de petites masses sphériques formées de très fines aiguilles; à partir de ce moment, si l'on parvient à obtenir une évaporation très lente, on obtient des dépôts d'aiguilles ou de lamelles.

L'albumine, ainsi déposée à l'état cristallisé, ne renferme d'autre impureté que le sulfate d'ammonium, soit simplement mélangé, soit combiné.

L'auteur ajoute que cette albumine cristallisée, une fois privée de sulfate d'ammonium par la dialyse, n'a plus pu être amenée à cristallisation. Suivant lui, toutes les substances réputées colloïdes doivent pouvoir être amenées à cristallisation : les principales difficultés à vaincre sont la préparation de la matière à l'état de pureté et sa dissolution; il admet que la plupart des prétendues solutions de colloïdes renferment en réalité en suspension des particules solides, très fines, et gonflées elles-mêmes de liquide par imbibition. AD. F.

**Teneur en soufre de l'albumine exempte de cendres; E. HARNACK** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 40). — L'auteur a dosé le soufre contenu dans l'albumine exempte de cendres, dont il a précédemment indiqué la préparation; à cet effet il l'a fondue avec du nitrate de potassium en opérant sur des quantités de matières variant de 1 à 5 grammes. Il a trouvé en moyenne une teneur en soufre de 1,91 0/0.

Il conclut de là que la molécule de l'albumine, supposée égale à 4 700 ou 4 800, renferme 3 atomes de soufre; il admet qu'on peut lui donner la formule $C^{210}H^{330}Az^{52}O^{66}S^{3}$. AD. F.

**Précipitation des hydrates de carbone colloïdes par les sels : J. POHL.** (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 151-165). — L'auteur a appliqué aux colloïdes végétaux non azotés la méthode de séparation des albuminoïdes, fondée sur la précipitation par les sels neutres. La substance à examiner est épuisée par l'eau; la solution est filtrée, concentrée, puis traitée par les sels en poudre : les précipités sont purifiés par une dissolution dans l'eau, suivie d'une nouvelle précipitation.

L'auteur classe de cette façon les colloïdes non azotés en quatre groupes : 1° substances non précipitables par les sels : gomme arabique, arabate de sodium, gommes-résines; 2° substances précipitables par le sulfate d'ammonium : gomme adragante, gomme d'althéa, gomme de graine de lin, gomme de coing; 3° substances précipitables par le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium, l'acétate de potassium : gomme carragheen; 4° substances précipitables par les sulfates de sodium, de magné. sium, d'ammonium, et par le phosphate d'ammonium : amidon soluble, dextrine, gomme du salep, pectine. AD. F.

**Décomposition de l'albumine par le bacille de l'œdème malin; R. KERRY** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 864-874). — L'auteur a opéré sur de l'albumine du sérum, qu'il a soumise avec soin à la stérilisation fractionnée par la vapeur d'eau surchauffée, puis ensemencée à l'aide d'une culture sur gélatine du bacille de l'œdème malin; on a ensuite chassé l'air des ballons au moyen d'un courant d'acide carbonique, et porté le tout à la température de 37-40°.

Il se produit une liquéfaction progressive de l'albumine, en même temps qu'un dégagement de gaz odorants, parmi lesquels on a constaté l'acide carbonique, le gaz des marais, l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque, l'hydrogène. Le dégagement gazeux cesse presque entièrement au bout de dix jours.

Le produit présente une réaction alcaline. On acidule par l'acide oxalique et on distille à feu nu : il passe avec l'eau des acides gras et une huile neutre, soluble dans l'éther d'où l'on extrait, par la distillation fractionnée, une liqueur épaisse incolore, plus légère que l'eau, bouillant à 165-171°, et ayant pour formule $C^8H^{16}O^4$. Ce composé présente le pouvoir rotatoire : $\alpha_D = +5°,63$. Il est soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool, le sulfure de carbone, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis ; il colore en violet la solution sulfureuse de fuchsine, réduit sans miroir la solution alcaline d'argent, donne avec la phénylhydrazine un précipité cristallin, et fournit, avec l'acide diazobenzinesulfonique, la soude et l'amalgame de sodium, avec coloration violette; le bisulfite de sodium et la liqueur de Fehling sont sans action sur lui ; l'oxydation par le mélange chromique donne de l'acide valérique.

On n'a trouvé dans le produit de la distillation ni indol, ni scatol, Le résidu a été concentré en sirop et repris par l'alcool ; la solution alcoolique évaporée abandonne à l'éther de l'acide scatolacétique et de l'acide hydroparacoumarique, tandis qu'il reste à l'état insoluble dans ce liquide de la leucine et une petite quantité de substances présentant les réactions des alcaloïdes. AD. F.

**Décomposition de la gélatine par les ferments anaérobies ; L. SELITRENNY** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 908-917. — L'auteur a soumis à l'action du *bacillus liquefaciens magnus* 800 grammes de gélatine dissoute dans 16 litres d'eau, à la température de 87°. Il se dégage pendant la fermentation des gaz parmi lesquels on a caractérisé l'acide sulfhydrique et le méthylmercaptan.

Le produit de la fermentation, additionné d'acide oxalique cristallisé (15 grammes par litre) et soumis à la distillation, fournit une liqueur acide qui ne renferme ni indol, ni scatol, ni phénol. Le résidu de la distillation, concentré à consistance sirupeuse, abandonne à l'éther une huile, qui renferme de l'acide phénylpropionique ; celui-ci peut être isolé à l'état de sel de zinc.

Le sirop d'où l'on a extrait par l'éther l'acide phénylpropionique renferme une grande quantité de glycocolle, un peu de leucine, des gélatine-peptones, et quelques produits alcaloïdiques qui n'ont pas été étudiés.

La fermentation de la gélatine par le bacille du charbon a conduit à des résultats analogues : ici encore il ne se produit ni phénol, ni indol, ni scatol; au lieu d'acide phénylpropionique, on observe la formation d'acide phénylacétique; enfin, on obtient encore du glycocolle et des peptones. AD. F.

**Recherches sur la matière colorante du sang; A. JAQUET** (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **14**, p. 289-297. — L'auteur a déjà démontré (*Bull.*, t. **50**, p. 441), en donnant la composition élémentaire de l'hémoglobine du chien, la non-identité des diverses hémoglobines. Il apporte aujourd'hui un argument de plus en faveur de cette thèse par les résultats suivants :

| | HÉMOGLOBINE de cheval (Zinoffsky). | HÉMOGLOBINE de chien (Jaquet). | HÉMOGLOBINE de poulet (Jaquet). |
|---|---|---|---|
| C. | 51,15 | 54,57 | 52,47 |
| H. | 6,76 | 7,22 | 7,19 |
| Az. | 17,94 | 16,38 | 16,45 |
| S. | 0,3899 | 0,568 | 0,8586 |
| Fe. | 0,3351 | 0,336 | 0,3353 |
| O. | 23,42 | 20,93 | 22,50 |
| P. | 0 | 0 | 0,1973 |

L'hémoglobine de chien pourrait, d'après les chiffres précédents, être représentée par la formule $C^{758}H^{1203}Az^{195}S^{3}FeO^{218}$. AD. F.

**Transformation du chlorhydrate d'éthyl-tyrosine dans l'organisme; R. COHN** (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 189-203). — Les expériences de l'auteur ont porté sur le lapin et sur le chien. Le chlorhydrate d'éthyl-tyrosine, employé soit en injections sous-cutanées, soit en injections intraveineuses n'a pu être retrouvé dans l'urine, ni en nature, ni à l'état de tyrosine, non plus qu'à l'état d'acides-phénols, de phénol ou d'acide hippurique. L'auteur conclut de ces recherches infructueuses que la tyrosine et ses dérivés subissent dans l'organisme une destruction complète. AD. F.

**Apparition de la benzamide dans l'urine, après ingestion d'aldéhyde benzylique; R. COHN** (*Zeitsschrifte f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 203-209).— L'auteur a pu extraire la benzamide de l'urine d'un chien, après ingestion d'aldéhyde benzylique, en employant le procédé suivant. L'urine est évaporée à sec et le résidu épuisé par l'alcool. L'extrait alcoolique est repris par l'eau, et la solution acidulée par l'acide sulfurique, puis épuisée par l'éther. L'extrait éthéré laisse déposer, par concentration, de l'acide hippurique : les eaux-mères de ce dernier, évaporées à sec, sont reprises par le carbonate de sodium, et la solution alcaline de nouveau épuisée par l'éther : celui-ci abandonne enfin la benzamide, qu'on purifie par quelques cristallisations dans l'eau bouillante. AD. F.

**Présence du méthylmercaptan dans les gaz intestinaux de l'homme; L. NENCKI** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 862). — En soumettant à la distillation un mélange d'acide oxalique et de matières fécales fraîches et préalablement réduites en bouillie claire avec de l'eau, l'auteur a pu recueillir de l'acide carbonique et du méthylmercaptan. Ce dernier composé est absorbé par une solution aqueuse de cyanure de mercure, avec formation d'un précipité d'abord jaune, puis noir, et peut être régénéré de ce précipité par ébullition avec de l'acide chlorhydrique.

Le méthylmercaptan paraît se produire en moins grande quantité dans la digestion intestinale que dans les fermentations des substances albuminoïdes. AD. F.

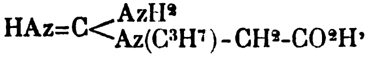
**Sur une ptomaïne extraite de l'urine dans un cas de maladie infectieuse ; B. GRIFFITHS** (*Chem. News*, t. **61**, p. 87). — Cette ptomaïne a été extraite de l'urine d'un malade atteint d'esquinancie, ayant les glandes parotides et sous-maxillaires affectées, et dont les reins étaient atteints.

Extraite par la méthode ordinaire, la ptomaïne cristallise en aiguilles prismatiques solubles dans l'eau, l'éther et le chloroforme. Elle a une réaction neutre et un goût légèrement amer. Elle forme un chloroplatinate jaune et cristallin et un chlorhydrate blanc et cristallisé. Elle précipite en blanc par l'acide phosphotungstique, en jaune par l'iodure de potassium et de mercure, en brun par l'iode. Sa composition correspond à la formule $C^6H^{13}Az^3O^2$.

Quand on la fait bouillir avec l'oxyde mercurique, on obtient d'abord la créatine (méthylglycocyamine), puis de l'acide oxalique et de la méthylguanidine

$$(1)\qquad C^6H^{13}Az^3O^2 + 3O^2 = C^4H^9Az^3O^2 + 2CO^2 + 2H^2O,$$

$$(2)\qquad C^4H^9Az^3O^2 + O^2 = CAz^3H^4(CH^3) + C^2H^2O^4.$$



Les auteurs pensent que leur ptomaïne est la propylglycocyamine $HAz{=}C{<}\begin{smallmatrix} AzH^2 \\ Az(C^3H^7)\text{-}CH^2\text{-}CO^2H \end{smallmatrix}$ ce qu'ils se proposent d'établir en poursuivant leurs recherches. X. R.

**Recherches sur la formation de l'acide urique chez les mammifères; J. HORBACZEWSKI.** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 624-642). — L'acide urique peut être envisagé comme un dérivé de l'acide acrylique; néanmoins l'ingestion d'acrylate de sodium n'augmente pas, chez l'homme, la quantité d'acide urique éliminée.

L'auteur a constaté dans deux cas de cirrhose du foie que la quantité d'acide urique éliminée reste normale : le foie n'est donc pas le lieu de la formation de l'acide urique.

L'énorme élimination de l'acide urique dans la leucocythémie est attribuée par certains auteurs à l'augmentation du nombre des globules blancs dans le sang. Pour déterminer si les leucocytes jouent réellement un rôle dans la formation de l'acide urique, l'auteur a soumis à l'action d'un courant d'air, à la température de 37-40°, des mélanges de sang et de pulpe splénique (cette dernière est, on le sait, très riche en globules blancs). Il a constaté qu'il se produit réellement dans cas conditions des quantités assez notables d'acide urique. AD. F.

**Identité du sucre du cerveau avec la galactose; H. THIERFELDER** (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 209-217). — La cérébrine a été chauffée pendant cinq heures, par portions de 3 grammes, à 115-125° avec dix fois son poids d'acide sulfurique à 2 0/0. La liqueur filtrée, neutralisée par la baryte, et évaporée à consistance sirupeuse, fournit un résidu qui, au contact de l'alcool, se prend au bout de vingt-quatre heures en aiguilles fusibles à 165-168° et ayant pour formule $C^6H^{12}O^6$. Ce corps a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 79°,413$. Il donne une hydrazone qui cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 175° ou à 185°, suivant qu'on chauffe plus ou moins lentement. Enfin, oxydé par l'acide nitrique, ce corps donne de l'acide mucique. L'auteur conclut de ce qui précède que le sucre provenant du dédoublement de la cérébrine n'est autre que la galactose. AD. F.

**Recherches chimiques sur les membranes des cellules végétales; C. SCHULZE, E. STEIGER** et **W. MAXWELL** (*Zeits f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 227-274). — Les graines de lupin décortiquées, pulvérisées et épuisées successivement par l'éther, l'alcool et l'eau, fournissent, par une courte ébullition avec les acides chlorhydrique ou sulfurique dilués, un sucre réducteur qui n'est autre que la galactose $C^6H^{12}O^6$, Les auteurs admettent que cette galactose provient de l'hydratation d'une substance particulière qu'ils appellent *paragalactane.*

La paragalactane n'est pas saccharifiée par la diastase. Elle se dissout quand on la chauffe pendant deux heures avec de l'eau sous une pression de 2 atmosphères. Elle se dissout à la température du bain-marie dans la potasse à 5 0/0, avec formation d'un dérivé potassique, précipitable par l'alcool sous la forme de flocons amorphes, qu'on peut convertir en *dérivé acétylé*, poudre grisâtre insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et ayant pour formule $C^6H^7O^5(C^2H^3O)^3$.

Soumise à l'ébullition avec de l'acide sulfurique, la paragalactane fournit une certaine quantité de furfurol. Chauffée avec de la phloroglucine et de l'acide chlorhydrique, elle donne une coloration rouge-cerise. Ces deux réactions démontrent, suivant les auteurs, que la paragalactane renferme un radical susceptible d'être converti par les agents d'hydratation en un glucose en $C^5$. La paragalactane est insoluble dans la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre. Elle n'est pas altérée par le suc pancréatique.

Les auteurs ont constaté l'existence de la paragalactane dans le haricot, la fève, le pois, la vesce, le café, la noix de coco, le noyau de datte.

Ils ont observé que cette substance se trouve à la fois dans les cotylédons et dans l'enveloppe de la graine, et qu'elle diminue pendant la germination.

On peut doser la paragalactane en opérant comme il suit : la graine est décortiquée, pulvérisée, épuisée par l'éther, l'alcool, l'eau, et chauffée avec de l'acide chlorhydrique dilué. La solution est précipitée par l'acide phosphotungstique, filtrée, débarrassée par la baryte de l'excès d'acide phosphotungstique; on dose enfin, au moyen de la liqueur de Fehling, la galactose provenant de l'hydratation de la paragalactane. AD. F.

**Recherches sur la lignine** (II); **G. LANGE** (*Zeit. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 217-227). — L'auteur a précédemment indiqué (*Zeit. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 15) la préparation et les propriétés de la lignine préparée au moyen des bois de hêtre et de chêne. Il a depuis obtenu par la même méthode, au moyen du bois de sapin, une substance qui présente la même composition et les mêmes propriétés que la lignine précédemment décrite. AD. F.

**Dosage de la cellulose; G. LANGE** (*Zeit. f. physiol. Chem.*, t. **14**; p. 283-289). — On chauffe au bain d'huile, dans une cornue tubulée, 10 grammes de la substance où l'on veut doser la cellulose, avec 3 ou 4 fois son poids de potasse caustique pure, et 30 ou 40 centimètres cubes d'eau, en ayant soin d'élever très lentement la température jusqu'à 180°. Au bout d'une heure de chauffe à 180°, on laisse refroidir, et on reprend le produit par de l'eau à 80°. La partie insoluble est lavée successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther, et enfin séchée à 100° et pesée. On l'incinère ensuite, et l'on déduit le poids des cendres du poids primitif. Le poids ainsi obtenu représente exactement le poids de la cellulose pure contenue dans la substance à examiner.

L'auteur donne en terminant des tableaux d'analyses qui montrent que cette méthode fournit des résultats extrêmement constants.

AD. F.

---

Le Gérant : G. MASSON.

---

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 32.9.90.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

### N° 106. — Action des acides minéraux sur le ferment lactique et le ferment butyrique; par M. le Dr J. EFFRONT.

Dans nos recherches sur la saccharification et la fermentation des matières amylacées (1), nous avons été amenés à étudier l'action des acides minéraux, et particulièrement de l'acide fluorhydrique, sur les différents facteurs de ces transformations. Nous allons résumer, dans une série de notes, les principaux résultats obtenus qui nous ont permis de réaliser un nouveau et très avantageux procédé de saccharification et de fermentation des matières amylacées.

Ainsi que l'on sait, la saccharification de l'amidon par le malt est bien loin de fournir des rendements théoriques. En se plaçant dans les meilleures conditions possibles, on peut obtenir jusqu'à 80,9 0/0 de maltose; mais, dans le travail pratique, les rendements sont de beaucoup inférieurs et ont pour corrélatif la non-existence de maltose pure dans l'industrie et une perte considérable de matière première.

Il est notoire que l'énorme écart entre le rendement théorique et le rendement effectif dans les maltoseries et les distilleries, doit être attribué non seulement aux propriétés de la diastase et de l'amidon, mais encore aux fermentations accessoires qui entravent le travail de saccharification, notamment aux fermentations lactique et butyrique.

Deux systèmes ont été préconisés pendant les vingt dernières années pour combattre les fermentations nuisibles. L'un repose sur le choix d'une température convenable de saccharification, l'autre sur l'emploi des acides minéraux.

Le premier système doit nécessairement donner de fort mauvais résultats; la meilleure saccharification de l'amidon s'obtient de 50 à 60° C., tandis que, pour tuer ou simplement affaiblir les ferments lactique et butyrique, il faut avoir recours à des températures beaucoup plus élevées.

L'emploi des acides minéraux semble mieux répondre au but que l'on poursuit. C'est un fait acquis depuis longtemps, que ces acides jouissent de la propriété de ralentir ou même d'arrêter complètement les fermentations lactique et butyrique. Mais jusqu'à présent, l'emploi des acides minéraux fournit dans la pratique des résultats qui sont bien loin d'être satisfaisants.

Pour jeter quelque jour sur les causes de cet insuccès, nous avons étudié l'action de ces acides sur le ferment lactique, le ferment butyrique, la diastase et la levure.

Lorsqu'on abandonne un moût sucré à la fermentation lactique ou butyrique, on constate que l'acide formé commence par ralentir et finit par arrêter complètement la fermentation. En partant de ce fait, nous avons cherché à déterminer quelle est l'action des acides minéraux sur le ferment lactique et le ferment butyrique.

Dans ce but, nous avons abandonné un moût sucré à la fermentation lactique, nous avons prélevé sur ce moût plusieurs échantillons auxquels nous avons ajouté des doses différentes d'acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique, en maintenant la température la plus favorable à cette fermentation.

Nous ne pouvons pas, à cette place, entrer dans les détails des très nombreuses expériences que nous avons faites. Nous ne donnerons que les résultats les plus importants.

En premier lieu, l'action des acides minéraux sur le ferment lactique est la même que celle de l'acide lactique formé au cours de la fermentation : ils affaiblissent ou tuent complètement les ferments.

En deuxième lieu, nous avons trouvé que l'acide fluorhydrique agissait beaucoup plus énergiquement que les deux autres acides. Une dose de 25 milligrammes d'acide fluorhydrique pour 100 centimètres cubes de moût arrête complètement la fermentation lactique, tandis que, pour arriver au même résultat, il faut employer 200 milligrammes d'acide chlorhydrique et 300 milligrammes d'acide sulfurique; 2 milligrammes d'acide fluorhydrique et 20 milligrammes d'acide chlorhydrique ou sulfurique ralentissent sensiblement la fermentation.

Les mêmes expériences ont été répétées avec une fermentation butyrique, et les résultats obtenus sont à peu près analogues à ceux que nous venons d'exposer.

On sait que, dans la pratique des distilleries, la fermentation lactique et la fermentation butyrique se produisent presque simultanément. On sait également que, dans ce travail, c'est surtout l'acide butyrique qui est nuisible, grâce à son action défavorable sur l'accroissement de la levure, tandis que l'acide lactique est même, jusqu'à un certain point, favorable à la production de l'alcool.

Nous avons donc eu à étudier l'action des acides minéraux sur une fermentation simultanée provoquée par les ferments lactique et butyrique, d'abord, au point de vue de l'acidité totale formée, ensuite, au point de vue de la production d'acide butyrique.

Au début de nos expériences, nous nous sommes servi de cultures pures de ces deux ferments; plus tard, pour nous rapprocher du travail pratique, nous avons employé une infusion de malt vert. Nous avons constaté que les résultats obtenus dans les deux cas ne différaient entre eux que très peu.

En ce qui concerne la diminution d'acidité totale produite par chacun des acides minéraux étudiés, l'acide fluorhydrique occupe la première place. L'échantillon non additionné d'acide minéral a fourni, après 24 heures, une acidité totale correspondant à 24 centimètres cubes de soude normale par litre; avec 1 milligramme HFl, l'acidité est descendue à 18 centimètres cubes NaHO par litre; avec 2 milligrammes, à 12 centimètres cubes; avec 6 milligrammes, à 5 centimètres cubes; et enfin, avec 20 milligrammes, à $0^{cc},3$.

Pour réduire l'acidité du moût d'environ 75 0/0 en 24 heures, il faut employer 5 milligrammes HFl. Les deux autres acides minéraux ne produisent le même effet qu'à la dose de 40 milligrammes environ. 10 milligrammes d'acide fluorhydrique donnant une diminution de 95 0/0, tandis qu'il faut au moins 80 milligrammes d'acide chlorhydrique ou une quantité plus grande encore d'acide sulfurique pour arriver au même résultat.

Quant à la production d'acide butyrique, nous avons encore une fois constaté que l'action de l'acide fluorhydrique était dix fois environ plus énergique que celle des deux autres acides et que, dans une fermentation mixte, l'acide fluorhydrique empêchait de préférence la formation de l'acide butyrique. 2 milligrammes d'acide fluorhydrique ont réduit, en 24 heures, la quantité d'acide butyrique formé de 431 à 248 milligrammes par litre; avec 10 milligrammes de cet acide, le moût était complètement exempt d'acide butyrique, bien qu'il renfermât encore une acidité totale correspondant à 1 centimètre cube de soude normale.

Pour obtenir le même effet, il a fallu employer au moins 100 milligrammes d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique.

## N° 107. — Action de l'iodure d'isopropyle sur l'ammoniaque aqueuse, en proportion équimoléculaire, à la température ambiante; par M. H. MALBOT.

L'iodure d'isopropyle dont je me suis servi, avait été préparé par le procédé de Markownikoff. Pour le débarrasser complètement de l'iodure d'allyle et de l'iodure de propylène qui l'accompagnaient, je l'avais saturé d'acide iodhydrique au dessous de 0° et enfermé dans un matras scellé, pendant vingt-quatre heures.

Le produit, lavé à la soude, avait pour densité 1,7 à 21°; il distillait incolore à 88°5-89° sous la pression de 765 millimètres, et se conservait incolore, comme l'iodure d'éthyle.

Au bout d'un an, il avait pris une teinte à peine ambrée : c'était là une excellente garantie de pureté (1).

Il était essentiel que l'iodure d'isopropyle fût bien exempt d'iodure d'allyle, parce que l'activité du second éther est beaucoup plus grande que celle du premier, et qu'on aurait pu avoir les termes supérieurs des allylamines avec les termes inférieurs des isopropylamines.

L'iodure d'isopropyle et l'ammoniaque aqueuse très concentrée, avaient été abandonnés dans un tube scellé, pendant l'été de 1889. Au 1er décembre, il restait à peine quelques gouttelettes huileuses; la réaction était complète.

Il y avait des aiguilles cristallisées dans la liqueur; par l'évaporation dans le vide, il resta une masse formée des mêmes aiguilles, presque complètement exemptes d'iodhydrate d'ammoniaque. C'était un indice que la transformation n'était pas allée au-delà de l'iodhydrate de monoisopropylamine.

En ajoutant au produit solide de la potasse concentrée, il se forma une couche surnageante ambrée, miscible à l'eau, qui distilla de 60°-100°, en laissant un résidu d'iodure de potassium. Le liquide recueilli, neutralisé par l'acide chlorhydrique, fournit un chlorhydrate sirupeux qui, après avoir été repris plusieurs fois par l'alcool, fut transformé en chloroplatinate.

Le chloroplatinate, repris par l'eau bouillante, cristallisa en magnifiques aiguilles. L'eau-mère donna des aiguilles semblables par évaporation. C'était du chloroplatinate de monoisopropylamine $PtCl^4.2HClAz(C^3H^7)^iH^2$

---

(1) H. Malbot, Mémoire sur la production de l'iodure de propylène dans le traitement de la glycérine par l'iode et le phosphore, et transition qu'il fournit pour le passage de l'iodure d'allyle à l'iodure d'isopropyle (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. **19**, mars 1890).

A l'analyse, $0^{gr},597$ ont fournit $0^{gr},222$ de platine ce qui correspond en centièmes à

| | Expérience. | Théorie. |
|---|---|---|
| Pt........................... | 37.18 | 37.29 |

La couche inférieure obtenue dans le traitement par la potasse ayant été étendue d'eau et distillée, a fourni une liqueur très peu alcaline, dont l'alcalinité était due principalement à un peu d'ammoniaque.

Le résidu de la distillation, neutralisé par l'acide chlorhydrique et repris plusieurs fois par l'alcool, n'a pas fourni de composés organiques.

En résumé, l'iodure d'isopropyle réagit complètement, à la température ambiante, sur l'ammoniaque aqueuse, en proportion équimoléculaire, et se transforme presque intégralement en iodhydrate de monoisopropylamine.

Je ferai connaître prochainement les résultats qu'on obtient en faisant varier la température et les proportions des corps réagissants.

**N° 108. — Note sur la filtration des moûts de malt vert et de maïs à travers le filtre Chamberland; par M. A. BOIDIN,** chimiste à la distillerie centrale de Seclin (Nord).

Quand on place un moût de maïs (saccharifié avec 13 0/0 de malt vert) dans une éprouvette où se trouve une bougie Chamberland, on remarque, en opérant la filtration à l'aide du vide, que le liquide qui l'entoure devient de plus en plus trouble, au fur et à mesure que son volume diminue, alors que ce moût était au préalable parfaitement limpide; en touchant le Chamberland avec les doigts, on constate qu'il est entouré d'une couche sirupeuse et très collante, soluble dans l'eau et donnant parfois par l'iode la coloration rouge de la dextrine, coloration que ne donnait pas le liquide primitif. En faisant l'analyse des différents moûts avant et après filtration, j'ai obtenu les résultats que voici :

Une solution de maltose filtrée au papier a donné :

| | | gr |
|---|---|---|
| Maltose de 100 centimètres cubes | .......... | 12,09 |
| Dextrine | — .......... | 2,40 |

Le rapport du maltose à la dextrine y était de 84 de maltose à 16 de dextrine.

Après filtration au Chamberland elle contenait :

| | | gr |
|---|---|---|
| Maltose de 100 centimètres cubes | .......... | 12,09 |
| Dextrine | — .......... | 1,51 |

c'est-à-dire 88,8 de maltose pour 11 de dextrine.

En opérant sur un moût d'orge acidifié par l'acide lactique à 1 0/0 et à 75 de maltose et 25 de dextrine, j'ai eu :

| | |
|---|---|
| Maltose de 100 centimètres cubes.......... | $12^{gr},036$ |
| Dextrine — .......... | 1,704 |

ce qui équivaut à 87,5 de maltose pour 12,4 de dextrine.

Si, au lieu d'opérer sur des solutions concentrées, on prend des liqueurs étendues, telles que les moûts de maïs fermentés, on constate encore que la dextrine passe moins vite ; ainsi un moût fermenté qui contenait 37 0/0 de maltose pour 63 de dextrine a donné après passage à travers un Chamberland :

| | |
|---|---|
| Maltose de 100 centimètres cubes.......... | $0^{gr},459$ |
| Dextrine — .......... | 0,550 |

soit 45 de maltose pour 55 de dextrine.

Enfin, un filtre à travers lequel le liquide passait plus lentement a donné :

*Liquide filtré au papier :*

| | |
|---|---|
| Maltose de 100 centimètres cubes.......... | $14^{gr},508$ |
| Dextrine — .......... | 2,104 |

c'est-à-dire 88 de maltose pour 12 de dextrine.

*Liquide filtré au Chamberland :*

| | |
|---|---|
| Maltose de 100 centimètres cubes.......... | $14^{gr},508$ |
| Dextrine — .......... | 0,385 |

Le rapport du maltose à la dextrine y était donc de 97,2 à 2,5.

Comme on le voit, l'enrichissement en maltose varie beaucoup avec les filtres ; il change aussi pour un même filtre avec son état, suivant que ce filtre est plus ou moins bouché.

Il m'a paru intéressant de savoir si les matières albuminoïdes passent facilement à travers ces filtres et de répéter dans ce but les mêmes expériences avec des solutions de malt vert : j'ai encore constaté une diminution en dextrine, en matières albuminoïdes et minérales.

Le dosage des matières albuminoïdes a été fait en chauffant à l'ébullition 100 centimètres cubes d'extrait de malt ; le poids de l'albumine sèche du malt filtré au Chamberland n'a été que les 4/10 du poids de l'albumine provenant du malt filtré au papier à parfaite limpidité.

La solution filtrée au papier a donné $0^{gr},155$ de matières minérales, et celle passée au Chamberland $0^{gr},075$.

Chose singulière, le pouvoir diastasique mesuré par la saccharification d'un excès d'amidon à 60-62° est sensiblement le même; la diastase passe donc plus facilement que les matières albuminoïdes et aussi aisément que le maltose.

Le filtre, qui avec les essais sur les moûts de maïs me donnait des solutions à 0,7 0/0 de maltose, m'a procuré des solutions de malt non coagulables par la chaleur qui possédaient encore un pouvoir diastasique égal aux 4,5 du pouvoir diastasique initial. On serait donc tenté de conclure de ce résultat assez inattendu et contraire aux opinions ayant cours actuellement sur ce mystérieux agent de transformation que cette diastase n'est pas coagulable, et si on rapproche de ce fait l'opinion de Payen et Persoz, d'après lesquels la diastase est d'autant plus pure qu'elle contient moins d'azote, on se demande si c'est bien à raison que l'on a classé la diastase parmi les matières albuminoïdes. Je ne chercherai point à retirer à l'état de pureté à l'aide du Chamberland la diastase ; je n'essayerai pas non plus de voir si ce même instrument ne peut être utile pour l'étude des liquides renfermant des matières colloïdales comme en ont à chaque instant les physiologistes ; étant attaché au laboratoire de M. Collette, distillateur à Seclin, je dois me renfermer dans le cercle des applications à la distillerie de grains. Je laisse à d'autres plus autorisés, plus compétents le soin d'étudier ces questions intéressantes en me réservant d'examiner dans une prochaine communication ce qui se passe quand on fait intervenir dans la saccharification industrielle le malt filtré au Chamberland, c'est-à-dire le malt stérilisé sans lui avoir fait subir une élévation de température qui lui enlève en partie son pouvoir diastasique.

## N° 109. — De la composition des porcelaines kaoliniques ;

**par M. Georges VOGT.**

Les analyses des porcelaines de Chine et du Japon ont conduit les divers auteurs qui se sont occupés de cette question à conclure que ces porcelaines étaient composées de kaolin, de feldspath et de quartz ; et d'après ces analyses, on a admis qu'on pouvait faire la synthèse des porcelaines de l'Orient en mélangeant en moyenne :

| | Parties. |
|---|---|
| Kaolin | 50 |
| Feldspath | 30 |
| Quartz | 20 |

C'est sur ces données que se sont établies les fabrications européennes.

Quand on ne considère que les compositions centésimales des diverses pâtes à porcelaine, déduites des analyses élémentaires, on peut croire juste cette manière de voir ; mais si on étudie de plus près, par les procédés de l'analyse immédiate, les porcelaines orientales, on est amené à reconnaître qu'un autre minéral que ceux considérés jusqu'ici entre dans leur composition.

C'est ce que de nombreuses analyses des matières premières employées en Chine à la préparation de la porcelaine m'ont permis d'établir.

Les matières dont j'ai fait l'étude, ont été recueillies avec le plus grand soin à King-te-tching par le regretté M. Scherzer, consul à Canton et envoyées par lui à la manufacture nationale de Sèvres.

Je vais en quelques mots indiquer la méthode que j'ai suivie dans ces recherches.

La matière à analyser, finement pulvérisée, est traitée deux fois pendant dix-huit heures par l'acide sulfurique chauffé jusqu'à émettre d'abondantes vapeurs ; puis l'excès d'acide sulfurique est chassé en élevant progressivement la température. Le résidu sec est repris par de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Traitée ainsi, la matière à analyser se sépare en deux parties : l'une, soluble, contient ou peut contenir de l'alumine, de la chaux, de la magnésie, de la soude et de la potasse ; l'autre insoluble est formée de quartz, de feldspath, (ces minéraux résistant à l'action de $SO^4H^2$) et de la silice provenant des silicates attaqués ; cette silice est soluble dans une solution bouillante de carbonate de soude ; une attaque par HFl du mélange de feldspath et de quartz permet d'en établir la composition.

La partie soluble contient en général des alcalis, et surtout de la potasse; ce fait a déjà été souvent signalé, mais on ne s'est pas attaché à déterminer d'où ces alcalis provenaient ; l'étude que j'ai entreprise des porcelaines chinoises et des matières premières qui entrent dans leur composition m'a permis d'établir l'origine des alcalis qu'on trouve si fréquemment dans la partie soluble de ces matières après attaque par l'acide sulfurique.

Mes recherches ont d'abord porté sur un petun et un yeou-ko ; roches qui servent à composer la couverte et la pâte de la porcelaine en Chine.

L'analyse conduit aux résultats suivants :

| | YEOU-KO | | | PE-TUN | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Total. | Décomposé par $SO^4H^2$. | Indécomposé. | Total. | Décomposé par $SO^4H^2$. | Indécomposé. |
| Silice hydratée | » | 1.01 | » | » | » | » |
| Silice | 77.32 | 14.20 | 62.11 | 78.18 | 18.54 | 57.64 |
| Alumine | 13.89 | 11.28 | 2.61 | 16.50 | 15.30 | 1.21 |
| Oxyde de fer | 0.46 | 0.46 | » | | | |
| Chaux | 1.14 | 1.14 | » | 0.24 | 0.24 | » |
| Magnésie | traces | » | » | 0.11 | 0.11 | » |
| Potasse | 3.15 | 2.97 | 0.08 | 3.70 | 3.51 | » |
| Soude | 1.93 | 0.39 | 1.56 | 0.77 | 0.36 | 0.19 |
| Acide carbonique | 0.90 | 0.90 | » | » | » | 0.41 |
| Eau combinée (perte au rouge) | 1.80 | 1.80 | » | 2.57 | 2.57 | » |
| | 100.59 | 34.15 | 66.36 | 100.07 | 40.63 | 59.44 |

En ne considérant que les analyses totales de ces deux matières on a été amené à les regarder comme analogues à la pegmatite du Limousin. Mais, par l'action de l'acide sulfurique sur la pegmatite, on ne dissout que 3,30, au lieu de 34,15, et 40,63 0/0 de soluble que donnent les matières chinoises, ce qui établit bien la grande différence qui existe entre ces roches.

Si maintenant on compare la composition centésimale des parties solubles du yeou-ko et du petun (en retranchant dans l'yeou-ko 2,04 de carbonate de chaux et de 1,01 de silice directement soluble dans la roche) à celle du mica blanc comme je le fais dans le tableau suivant :

| | PARTIE DISSOUTE | | MICA BLANC |
|---|---|---|---|
| | du yeou-ko. | du petun. | |
| Silice | 45.65 | 45.62 | 45.5 |
| Alumine | 37.75 | 37.65 | 37.5 |
| Chaux et magnésie | » | 0.86 | 0.8 |
| Potasse | 3.55 | 8.64 | 9.0 |
| Soude | 1.22 | 0.88 | 0.7 |
| Eau combinée | 5.75 | 6.30 | 5.0 |
| Fluor | » | » | 0.13 |

On est amené à conclure que la partie soluble trouvée dans les roches a une composition identique à celle du mica blanc.

L'eau n'a été dosée que par perte à la calcination au rouge vif, ce qui peut expliquer les résultats un peu trop élevés qu'on a toujours pour ce dosage. La matière soluble dans le yeou-ko pouvant être un mélange, pour en reconnaître l'homogénéité, je l'ai soumise à la lévigation et étudié les parties extrêmes séparées ainsi : le sable grossier provenant de ce lavage contenait 12,15 0/0 de matière soluble dans l'acide sulfurique ; le sable très fin en contenait plus de 76 0/0, et chacune de ces parties avaient exactement la même composition que celle soluble extraite de la matière brute ; elles répondaient toutes assez exactement à la formule du mica blanc $6SiO^2.2Al^2O^3.K^2O$.

Le mica contenu dans le yeou-ko et le petun est en éléments très tenus invisibles à l'œil nu et même à la loupe ; mais l'examen au microscope en lumière polarisée en décèle nettement la présence et confirme ainsi le résultat des analyses.

Il résulte donc de ces premières recherches que les roches qui forment la porcelaine chinoise qu'on avait assimilées à la pegmatite se distinguent de cette roche, presque exclusivement composée de feldspath et de quartz, par la présence d'une forte quantité de mica comme l'indiquent les interprétations de mes analyses consignées ci-dessous :

| | Yeou-ko. | Pegmatite. |
|---|---|---|
| Quartz | 52,9 | 23,9 |
| Mica blanc | 31,3 | » |
| Feldspath potassique | » | 72,8 |
| Feldspath sodique | 13,4 | |
| Carbonate de chaux | 2,0 | » |
| Silice soluble | 1,0 | » |
| Matières solubles indéterminées | » | 3.3 |

La présence du mica blanc dans les roches chinoises, dont je viens de donner l'analyse, n'est pas un fait isolé. J'en ai trouvé en quantité, non seulement dans toutes les roches employées en Chine à la fabrication de la porcelaine, mais encore dans les matières plastiques qui comme les « hoa-ché », entrent dans la composition des pâtes destinées aux grandes pièces, en remplacement du kaolin. Ces hoa-ché sont des mélanges naturels presque purs de silicate d'alumine hydraté et de mica blanc extrêmement tenu, comme on peut le constater par l'étude microscopique et par l'analyse ; ainsi un hoa-ché a fourni à l'analyse les résultats suivants :

| | TOTAL | DÉCOMPOSÉ par $SO^4H^2$. | INDÉCOMPOSÉ |
|---|---|---|---|
| Silice | 47.31 | 43.63 | 3.67 |
| Alumine et oxyde de fer | 37.74 | 37.46 | 0.28 |
| Chaux | 0.26 | 0.26 | » |
| Magnésie | 0.09 | 0.09 | » |
| Potasse | 3.05 | 3.05 | » |
| Soude | 0.82 | 0.62 | 0.20 |
| Eau combinée | 10.81 | 10.82 | » |
| | 100.08 | 95.94 | 4.15 |

La composition de la partie décomposée correspond à celle d'un mélange de 30 parties de $6SiO^2.3Al^2O^3.K^2O.2H^2O$ et de 70 parties de $2SiO^2.Al^2O^3.2H^2O$ comme il ressort du tableau suivant :

| | Hoa-ché partie soluble. | Mélange de 30 mica et 70 kaolin. |
|---|---|---|
| $SiO^2$ | 45,60 | 45,99 |
| $Al^2O^3$ | 39,30 | 39,38 |
| $K^2O$ | 3,20 | 3,53 |
| $Na^2O$ | 0,60 | » |
| $H^2O$ | 11,30 | 10,10 |
| | 100,00 | 100,00 |

Plusieurs analyses de matières analogues ont toujours donné des résultats correspondant aussi exactement à des mélanges de mica et de silicate d'alumine hydraté, et cela même dans des kaolins et des argiles de France. La présence du mica ainsi établie dans les matières à porcelaine chinoises, il était intéressant de voir comment se comporte ce minéral, tant pendant la confection des pâtes que pendant la cuisson des pièces au four.

Avant tout, je crois utile de rappeler que le mica qui se trouve dans les matières chinoises n'est pas visible à l'œil, qu'il ne faut donc pas le confondre avec les paillettes de mica ferrugineux dont on craint la présence dans la fabrication des pâtes à porcelaine d'Europe.

Pour amener le mica en feuilles mis en expérience à un état de ténuité comparable à celui du mica contenu dans les matières chinoises, il a d'abord été brisé dans un moulin à noix, puis broyé avec de l'eau sous des meules en porcelaine, ensuite il a été lévigé dans un appareil à circulation d'eau, et on n'a recueilli que les parties les plus fines, qu'on a laissé sécher jusqu'à consistance épaisse ; le mica ainsi préparé est doué d'une plasticité presque égale à celle des kaolins : il peut se pétrir, se façonner, et il sèche sans se déformer et sans se fendre. On comprend que dans ces conditions l'introduction de mica dans une pâte ne troublera en aucune façon la fabrication ordinaire de la porcelaine. Au four, le mica fond bien plus difficilement que le feldspath et ne prend pas même au plus fort feu de cuisson de porcelaine la transparence vitreuse que prend ce minéral ; il acquiert un grand retrait, mais garde sa forme à des températures très élevées (1400°). Ce sont sans doute ces qualités qui ont amené les Chinois à employer à la place du kaolin pour la fabrication des grandes pièces, les hoa-ché, matières riches en mica.

D'après les recherches précédentes, on voit que toutes les matières employées en Chine à la fabrication de la porcelaine, les yeou-ko, les petun, les hoa-ché et même les kaolins, contiennent plus ou moins de mica blanc, la pâte elle-même doit aussi en renfermer ; c'est ce qu'établit l'analyse suivante, faite sur de la pâte crue de la manufacture impériale de Chine :

| | TOTAL | DÉCOMPOSÉ par $SO^4H^2$. | INDÉCOMPOSÉ |
|---|---|---|---|
| Silice | 65.87 | 20.90 | 45.00 |
| Alumine | 22.57 | 18.18 | 5.35 |
| Oxyde de fer | 0.96 | | |
| Chaux | 0.36 | 0.36 | » |
| Magnésie | 0.20 | 0.20 | » |
| Potasse | 2.50 | 2.03 | 0.22 |
| Soude | 2.84 | 0.39 | 2.04 |
| Eau combinée (perte au rouge) | 4.80 | 4.80 | » |
| | 100.10 | 46.866 | 52.61 |

Dans la partie décomposée, il y a 2,03 de potasse provenant du mica ; dans la partie insoluble, il n'y a comme alcali pour ainsi dire que de la soude. On déduit donc de cette analyse que la pâte à porcelaine de la manufacture impériale de Chine est composée de :

| | Parties. |
|---|---|
| Kaolin ($2SiO^2.Al^2O^3.2H^2O$) | 23,4 |
| Mica ($6SiO^2.3Al^2O^3.K^2O.2H^2O$) | 23,4 |
| Feldspath sodique | 25,0 |
| Quartz | 28,2 |
| | 100,0 |

Si, par la même méthode, on analyse la pâte nouvelle de Sèvres, on trouve qu'elle est tout différemment composée que celle de Chine, et qu'elle contient :

| | Parties. |
|---|---|
| Kaolin ($2SiO^2.Al^2O^3.2H^2O$) | 35,6 |
| Feldspaths sodique et potassique | 38,0 |
| Quartz | 26,4 |
| | 100,0 |

Cet exemple montre nettement la différence entre la porcelaine chinoise et la nôtre, et l'on conçoit que cette différence de composition puisse amener, dans les produits obtenus, des différences notables, tant au point de vue de la fabrication qu'à celui de la décoration, surtout si on se rappelle les façons diverses dont se comportent le mica et le feldspath.

J'ai essayé de reproduire exactement la porcelaine chinoise, mais j'ai été longtemps arrêté par le manque, en France, de matières naturelles aussi riches en mica que celles de Chine.

J'ai maintenant à ma disposition une roche provenant de Montebras (Creuse) qui renferme près de 23 0/0 de mica, et un Kaolin de Saint-Yrieix qui en contient 20 0/0.

Du mica en feuilles finement pulvérisé et lévigé a aussi été mis en œuvre; malheureusement ce mica renferme beaucoup plus d'oxyde de fer que celui contenu dans les roches de Chine.

De premiers essais m'ont permis de reconnaître qu'avec ce mica ferrugineux seul, introduit dans la composition d'une pâte, on ne peut arriver à une belle porcelaine. Une pâte composée de

| | Parties. |
|---|---|
| Kaolin | 20 |
| Mica | 45 |
| Quartz | 40 |

ne donne, après cuisson au four de Sèvres, qu'un grès de belle qualité, bien que la composition centésimale soit :

| | Parties. |
|---|---|
| $SiO^2$ | 70 |
| $Al^2O^3$ | 25 |
| $K^2O$ | 5 |

Pour obtenir une belle porcelaine bien transparente, il faut ajouter une certaine quantité de feldspath dans la pâte. Ainsi un mélange fait de

| | Parties. |
|---|---|
| Kaolin pur | 25 |
| Mica | 25 |
| Orthose | 25 |
| Quartz | 20 |

Composition correspondant à 100 de pâte cuite (après la perte d'eau combinée) et très voisine de celle de la pâte de Chine; elle m'a donné au laboratoire des résultats très satisfaisants.

De même, une pâte contenant 17 0/0 de mica, pris dans les matières premières suivantes :

| | Parties. |
|---|---|
| Kaolin contenant 20 0/0 de mica................ | 35 |
| Roche de Montebras contenant 23 0/0 de mica.. | 57 |
| Feldspath orthose............................ | 20 |

donne une belle porcelaine d'une grande blancheur.

J'ai constaté sur ces échantillons que ces porcelaines, bien que cuites vers 1450°, pouvaient être revêtues de couvertes alcalines au four et d'émaux de moufle.

Ces premiers essais me font espérer que bientôt je parviendrai à faire industriellement une porcelaine identique en tous points à celles des Orientaux, et cela surtout si l'on peut trouver en France des roches aussi riches en mica que celles de la Chine.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE GÉNÉRALE.

**Les courbes des températures d'ébullition des corps sont fonction de leur nature chimique. Règle simple pour déterminer le point d'ébullition des corps organiques sous pression réduite; M. WILDERMANN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1254 et 1468). — L'auteur déduit d'un grand nombre d'observations la loi suivante :

Soient deux composés chimiques A et B; appelons $T_1$ et $T_0$ les températures absolues d'ébullition de A sous les pressions $P_1$ et $P_0$; $T'_1$ et $T'_0$ les quantités correspondantes relatives au corps B sous les mêmes pressions; on a :

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{T'_1}{T'_0}.$$

Ce rapport restera constant pour deux pressions choisies une fois pour toutes, $P_1$ et $P_0$; on peut dire encore, d'après une propriété bien connue des proportions, que ce rapport constant est aussi celui des différences de températures relativement aux deux substances

$$\frac{T_1 - T'_1}{T_0 - T'_0} = \frac{t_1 - t'_1}{t_0 - t'_0}.$$

Ainsi, en prenant $P_1 = 12^{mm}$, $P_0 = 760^{mm}$, on trouve que le rapport en question est en général compris entre 0,73 et 0,79. Ce rapport reste presque rigoureusement constant, lorsqu'on reste dans une même série de corps constitués d'une manière analogue, par exemple les corps homologues, ou encore les isomères ayant même fonction. Dans le cas contraire, on observe de légers écarts par rapport à la loi proposée. Néanmoins, cette loi n'en est pas moins très commode pour calculer le point d'ébullition d'un corps sous telle pression, $P_1$, qu'on veut, lorsqu'on connaît son point d'ébullition sous la pression $P_0$ et les quantités correspondantes pour un autre corps.

Du reste, les courbes liant les pressions et les températures d'ébullition ne doivent pas être des courbes rigoureusement parallèles pour toutes les substances ; elles doivent dépendre de leur constitution chimique, c'est-à-dire du nombre des atomes, de leur atomicité et de leur mode de liaison, etc.

L'auteur discute ensuite les diverses formules qui ont été proposées par les auteurs pour représenter la marche des températures d'ébullition en fonction des pressions. L. B.

**Préparation d'une mousse de platine très active ; O. LOEW** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 289). — On dissout 50 grammes de chlorure platinique dans 50 à 60 centimètres cubes d'eau ; on ajoute 70 centimètres cubes d'aldéhyde méthylique à 40-45 0/0 ; puis, dans le mélange bien refroidi, on introduit graduellement 50 grammes de soude caustique dissoute dans un poids égal d'eau. La plus grande partie du platine se précipite aussitôt ; on filtre à la trompe au bout de douze heures, et il passe une solution jaunâtre qui, portée à l'ébullition, laisse déposer encore un peu de platine. On lave le précipité resté sur le filtre ; lorsque les sels formés sont presque entièrement dissous, le liquide passe fortement coloré en noir par une matière extrêmement divisée. Il convient alors d'interrompre le lavage et d'abandonner le filtre à lui-même : on voit la matière qu'il renferme absorber spontanément l'oxygène de l'air, s'échauffer à 35-40°, puis, pendant plusieurs heures, dégager des bulles gazeuses avec une légère crépitation. La boue noire s'est alors transformée en une masse poreuse qui se laisse aisément laver et qui est formée par une mousse de platine très active.

Quant à la liqueur qui avait filtré noir, l'auteur pense qu'elle renferme une solution d'un sel platineux organique, ou peut-être même de « platine élémentaire » sous forme colloïdale, à la façon des solutions rouges d'argent élémentaire (Muthmann, *D. ch. G.*, t. **20**, p. 983; *Bull.*, 2$^e$ s., t. **48**, p. 131). A l'abri de l'air, la solution se conserve indéfiniment; à l'air, elle dépose une poudre noire. Additionnée d'alcool et agitée au contact de l'air, elle fournit de l'aldéhyde; elle décompose l'eau oxygénée. La solution noire dépose aussi du noir de platine lorsqu'on l'additionne d'un acide ou d'un sel, par exemple de sulfate de sodium. Ce noir de platine renferme un peu de matière organique. L. B.

**Sur un moyen de déterminer la densité de vapeur des corps au-dessous de leur point d'ébullition; R. DEMUTH et V. MEYER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 311). — Lorsqu'on prend la densité de vapeur d'une substance au moyen de la méthode de V. Meyer, il convient que la vapeur de la substance se diffuse rapidement au sein des gaz dont l'appareil est rempli. Car lorsque la vapeur est diluée dans le gaz, les choses se passent comme si l'on prenait la densité de vapeur sous pression réduite. Lorsque ce sera possible, on remplira l'appareil de gaz hydrogène, lequel se mélange rapidement aux vapeurs. Il sera possible, au moyen de cet appareil, de mesurer très exactement la densité de vapeur d'une substance jusqu'à 13° au-dessous de de son point d'ébullition, sans avoir besoin de faire dans l'appareil un vide partiel.

Les auteurs recommandent de mettre la substance dans un petit tube en alliage de Wood, dont les parois ont été amincies à la lime. On ne risque pas, en laissant tomber ce tube, de briser le fond du réservoir; de plus, le tube d'alliage fond aussitôt, et la vapeur se diffuse rapidement. Lorsqu'on est obligé de prendre un petit tube en verre, il y a lieu de le prendre très court et d'avoir un réservoir à fond un peu aplati, afin que le petit tube se couche horizontalement et que la substance se vaporise rapidement. Pour amortir le choc contre le fond, mettre sur celui-ci un peu de mercure, ou bien encore quelques fils de platine enroulés en hélice; cela vaut mieux que le sable ou l'amiante.

Les auteurs donnent ensuite les résultats qu'ils ont trouvés avec divers liquides, notamment au-dessous du point d'ébullition; les nombres s'accordent assez bien avec la théorie. Citons, par exemple, l'éther à la température ordinaire 17°, qui a fourni la densité 2,77; calculé 2,57. L. B.

**Sur le poids spécifique des mélanges isomorphes; J.-W. RETGERS** (1). — M. Retgers s'est occupé de la détermination du poids spécifique des sels inorganiques, et il a cherché la loi qui unit la variation de ce poids spécifique à la composition chimique des cristaux dans les mélanges isomorphes.

Les résultats obtenus sont très intéressants : ils démontrent que la loi suivant laquelle le volume spécifique dépend de la composition chimique s'exprime par une ligne droite et que, par conséquent, *il y a proportionnalité entre les deux propriétés des sels examinés.*

Les expériences de M. Retgers ont été faites avec des sels isomorphes, tels que le sulfate potassique et le sulfate ammonique, ou l'alun potassique et l'alun thalleux, etc.

Pour la représentation graphique des résultats de l'expérience, il prenait pour ordonnées les volumes spécifiques des cristaux, et pour abscisses les poids en centièmes.

Lorsque la proportionnalité entre le poids spécifique et la composition chimique des mélanges isomorphes fut démontrée, M. Retgers appliqua la loi trouvée à l'étude d'un cas d'isodimorphie. A cet effet il choisit le sulfate magnésique et le sulfate ferreux ; la première forme cristallise dans le système rhombique et la seconde dans le système monoclinique.

Les cristaux contenant les deux sels sont rhombiques quand le sulfate magnésique y paraît en majeure partie, et monocliniques quand la teneur en sulfate ferreux est prépondérante.

L'existence de ces deux sortes de cristaux n'est pas nécessairement liée à l'existence de l'isodimorphie ; en effet, les adversaires de la théorie de l'isodimorphie admettent que les cristaux mixtes sont des mélanges d'individus cristallins composés de sulfate ferreux et de sulfate magnésique, et que la forme cristalline du complexe dépend de la proportion des deux parties constituantes existant dans le mélange.

Les défenseurs de la théorie de l'isodimorphie admettent, au contraire, pour chaque sel, une modification stable et une autre instable.

Dans tous les cas, tant dans la série rhombique que dans la série monoclinique, la proportionnalité entre le poids spécifique des cristaux et leur composition chimique subsiste rigoureusement.

---

(1) Thèse pour obtenir le grade de docteur ès sciences à l'Université de Leipzig. (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. 3, p. 497, W. Engelmann, 1888.)

Quand on parcourt la littérature assez étendue concernant l'isomorphisme, on s'étonne de la divergence des opinions sur les conditions à remplir pour que deux corps soient isomorphes et, en présence de ce nombre considérable d'opinions contradictoires, l'on est en droit de se demander : En quoi donc consiste l'isomorphisme ?

M. Mitscherlich, qui découvrit le phénomène, releva tout d'abord les propriétés suivantes comme caractéristiques pour les substances isomorphes :

1° Analogie de la composition chimique ;

2° Similitude de la forme cristalline ;

3° Pouvoir de deux substances de contribuer dans des proportions très variables à la formation de cristaux homogènes.

M. Retgers ne considère pas ces trois conditions comme également nécessaires et, en effet, l'analogie chimique de deux composés n'entraîne pas leur isomorphisme, pas plus, d'ailleurs, que leur analogie cristallographique.

La troisième des conditions de M. Mitscherlich a une importance beaucoup plus considérable.

En résumé, d'après M. Retgers, les conditions de l'isomorphisme peuvent s'énoncer simplement de la façon suivante :

*Deux substances ne sont véritablement isomorphes que si les propriétés physiques de leurs combinaisons cristallines mixtes sont des fonctions continues de leur composition chimique.*

**La méthode de Raoult permet-elle de distinguer les combinaisons moléculaires des combinaisons atomiques? R. ANSCHÜTZ** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 343-348). — Sans répondre affirmativement à cette question, dont l'auteur fait ressortir l'importance, il cite un cas qui tend à la résoudre dans ce sens. Il a déterminé par la méthode cryoscopique le poids moléculaire du *picrate de naphtaline* $C^{10}H^8.C^6H^2(AzO^2)^3OH$. Le retard produit dans la congélation de la benzine par la naphtaline a conduit dans deux expériences aux nombre 128 et 125 (théorie 128) ; avec l'acide picrique il est arrivé à des résultats voisins de la théorie (229), soit 277 et 246. Pour le picrate de naphtaline, le poids moléculaire est 357, et celui déduit de la congélation de sa solution benzinique est 157-170, soit à peu près la moitié (178,5). La solution benzinique se comporte donc comme si elle renfermait l'acide picrique et la naphtaline à l'état libre.

ED. W.

**Sur les conditions d'équilibre d'un corps en trois états; H. W. B. ROOZEBOOM** (*Rec. des trav. chimiques des Pays-Bas*, t. **5**, p. 335-413). — Dans une série de mémoires, l'auteur se propose d'étudier les conditions d'équilibre d'un système de deux corps en trois phases (1) coexistantes (solide, liquide, gazeuse).

Reprenant l'étude de la dissolution du bromhydrate tétrammonique et de la dissolution de $HBr2H^2O$ qui ont déjà fait l'objet de travaux antérieurs, l'auteur s'occupe de vérifier la formule :

$$\frac{Q_{cm} + Q_c^x (c - x)}{RT^2(c - x)} = \frac{dp}{dt}.$$

($Q_{cm}$, chaleur de fusion de l'hydrate. $Q_c^x$, chaleur nécessaire pour chasser une molécule d'eau de la dissolution à $cH^2O$ et la changer en dissolution contenant $xH^2O$); due à M. Van der Waals, et démontrée par lui en prenant comme bases des considérations thermodynamiques, et qui s'appliquent à l'équilibre hétérogène de deux corps en trois phases.

L'auteur s'occupe surtout de la relation qui existe à l'état d'équilibre entre la température, la pression et la concentration du liquide. La courbe *f p t*, qui représente l'équilibre, présente deux points remarquables : 1° celui où le liquide atteint la même composition que le solide coexistant : il représente la température la plus haute que le solide puisse atteindre en présence du liquide et du gaz; 2° celui où la chaleur de transformation du corps solide devient nulle : elle correspond à la pression la plus élevée sous laquelle le corps puisse exister.

Ces deux points divisent la courbe d'équilibre en trois branches.

L'étude thermique de $HBr.2H^2O$ et de $HBrH^2O$ a permis de constater l'accord complet de l'expérience avec la théorie. C'est même ainsi que l'auteur a été amené à découvrir le deuxième hydrate.

Pour $SO^2.Cl^2,Br^2$, on ne connaît que la première branche de la courbe d'équilibre; pour $AzH^4Br$, on connaît, en outre, une partie de la troisième, et il est à remarquer que la théorie s'applique au cas de la formation de la glace dans les hydrates de gaz, en la comparant à un hydrate où la proportion d'eau serait infinie.

On ne peut généralement pas réaliser une partie de la courbe d'équilibre, à cause d'un changement d'état (liquéfaction de l'élément gazeux, solidification de l'élément liquide ou formation d'un nouveau corps solide), qui transforme le système primitif en un nouveau système de deux corps dans trois phases.

---

(1) Nous donnons ici au mot phase le sens que lui attribue M. W. Gibbs, à savoir un complexe hétérogène dans lequel un ou plusieurs corps du système peuvent entrer soit à l'état de combinaison définie, soit en proportions variables.

L'étude des hydrates de gaz a permis de constater l'apparition du gaz liquéfié sur la première branche de la courbe, au moment où elle rencontre celle des tensions des gaz liquéfiés.

L'apparition d'un nouveau solide a été observée tantôt sur la première, tantôt sur la deuxième branche de la courbe d'équilibre : elle se produit au point d'intersection des figures d'équilibre du premier système et du second. Ces derniers phénomènes donnent lieu à la naissance d'un nouveau système à phases coexistantes ($HBr.2H^2O$,$HBrH^2O$ et gaz par exemple), qui donne lieu à la construction d'une nouvelle ligne d'équilibre. Le point d'intersection de ces diverses courbes forme un *point quadruple* analogue au point triple des changements d'état physique, le seul où les quatre phases puissent coexister.

**Principes de classification des équilibres chimiques hétérogènes; H. W. B. ROOZEBOOM** (*Rec. des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. **6**, p. 252 à 304). — Dans ce mémoire l'auteur s'occupe uniquement d'établir une relation entre les divers phénomènes d'équilibre chimique hétérogène étudiés jusqu'à présent.

Il s'attache surtout à faire ressortir que les diverses formes d'équilibre hétérogène peuvent être classées en trois grands groupes correspondant aux phénomènes physiques de fusion, de vaporisation et de « volatilisation » (passage directe d'un corps solide de l'état solide à l'état gazeux).

**Sur les points multiples considérés comme points de transition; H. W. B. ROOZEBOOM** (*Rec. des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. **6**, p. 304-359). — L'auteur s'attache d'abord à démontrer que l'on doit donner ce nom de *points de transition* à certains points singuliers que l'on rencontre dans les équilibres hétérogènes complets, et qui sont entièrement analogues au point triple physique.

En chimie, nous aurons plusieurs espèces de points triples, que nous définirons de la manière générale suivante : *point unique où puissent coexister les trois phases d'un système de deux corps en équilibre hétérogène complet* (et nous donnons ici au mot « phase » le sens très général que lui attribue M. Gibbs, et que nous avons rapporté dans la note de la page précédente.

C'est le point de rencontre des trois courbes d'équilibre des phases deux à deux. En enlevant ou fournissant de la chaleur au système, on passe du point triple sur une de ces courbes; c'est donc un point de transition pour une de ces directions. L'existence de plus de trois phases possibles dans un système de corps peut donner lieu à plusieurs points triples (soufre), et dans ce cas, certaines courbes d'équilibre pourront n'exister qu'entre deux points triples.

Pour les systèmes de plus de deux corps, il pourra de même exister des *points quadruples*. Un tel point sera le seul où puissent coexister quatre phases hétérogènes dans la composition desquelles entrent deux corps du système. En ce point se rencontrent quatre courbes d'équilibre comprenant chacune trois phases. En enlevant ou fournissant de la chaleur au système formant un point quadruple, on a une transformation à laquelle participent toutes les phases et qui finit par la disparition de l'une d'elles. La transformation se fait à volume constant. Le point quadruple peut être un point de transition pour une quelconque des phases dans une certaine direction; mais il ne le sera pas toujours, mais en fournissant ou en enlevant de la chaleur au système formant un point quadruple, on peut toujours passer sur une des quatre courbes d'équilibre qui y aboutissent. On peut prévoir pour les systèmes de trois corps l'existence de plusieurs points quadruples, et dans ce cas, comme dans le précédent, certaines courbes d'équilibre de trois corps en deux phases peuvent n'exister qu'entre deux points quadruples.

Enfin cinq phases en équilibre, formées chacune de quatre corps constituants, peuvent donner lieu à des *points quintuples*. L'auteur, faisant l'étude de l'astrakanite (sulfate double de sodium et de magnésium $Na^2Mg(SO^4)^2 4H^2O$) et de certains sels doubles hydratés, signale des exemples de ces points quintuples. Il aboutit au résultat général suivant : Le point quintuple que l'on rencontre ainsi n'est une limite supérieure de température que pour ceux de ces sels qui renferment plus de molécules d'eau que les composants, et dont la décomposition donne lieu à une dissolution accompagnée de contraction. Si ces conditions ne sont pas également satisfaites, le sel double peut exister au point quintuple en présence de vapeur d'eau ou d'une dissolution.

**Étude expérimentale et théorique sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et liquides de l'eau avec les sels, en particulier**

**avec** $CaCl^2$; **H. W. B. ROOZEBOOM** (*Rec. trav. chim. des Pays-Bas*, t. 8, p. 1 à 146). — L'auteur se propose de vérifier les conclusions qu'on pourrait tirer pour les systèmes composés d'un sel et d'eau des formules thermodynamiques de Van der Waals qu'il a vérifiées pour les hydrates de gaz.

A cet effet, il étudie le sel $CaCl^2$ dans toutes ses particularités et dans ses rapports avec ses divers hydrates jusqu'à son point de fusion. Son procédé consiste constamment à étudier la solubilité du sel dans l'eau aux diverses températures et les variations brusques de la courbe de solubilité.

Il signale tout d'abord les hydrates $CaCl^2.6H^2O$, $CaCl^2.4H^2O_\alpha$, $CaCl^2.4H^2O_\beta$, $CaCl^2.2H^2O$, $CaCl^2.H^2O$.

$CaCl^2.6H^2O$. — S'obtient toujours quand on refroidit au-dessous de 30° une solution contenant 102.7 0/0 de $CaCl^2$ au plus. Son point de fusion est de 30°,2. Il présente cette particularité que sa courbe de solubilité se prolonge au delà de cette température. On rencontre ainsi un fait curieux et jusqu'alors sans exemple des solutions saturées contenant plus de $CaCl^2$ que l'hydrate à $6H^2O$ lui-même.

*Solubilité de* $CaCl^2.6H^2O$.

| *t.* | *s.* | *t.* | *s.* |
|---|---|---|---|
| 20°4 | 75,1 | 30°2 | 102,7 |
| 25,05 | 81,67 | 29,2 | 112,8 |
| 28,0 | 88,8 | 29,55 | 109,6 |
| 28,9 | 92,05 | 29,8 | 107,5 |
| 29,5 | 96,07 | | |

Cela permet un rapprochement entre les hydrates de sels des hydrates des gaz.

$CaCl^2.4H^2O_\beta$. — Se produit toujours quand on refroidit au-dessous de 29°,2 une solution de $CaCl^2.6H^2O$ contenant plus de sel que l'hydrate (déjà obtenu par Lefevre). N'éprouve jamais de retard à la cristallisation, aussi est-il aisé à obtenir. Cristallise en lames transparentes. Facile à obtenir, il est, d'autre part, peu stable. Sa dissolution saturée laisse aisément déposer $CaCl^26H^2O$ quand on y sème un cristal de ce sel. De plus, à 18°, sa structure et sa solubilité changent.

*Solubilité de* $CaCl^2.4H^2O_\beta$.

| *t.* | *s.* | *t.* | *s.* |
|---|---|---|---|
| 12°4 | 103,3 | 35°0 | 122,7 |
| 25,0 | 108,8 | 38,4 | 127,5 |
| 30,0 | 114,1 | | |

Cette transformation se fait au-dessus de 18° sous les influences les plus faibles (frottement par exemple), et on a : $CaCl^2.4H^2O_\alpha$. — Enfin, au-dessus de 38°,4, il donne $CaCl^2.2H^2O$.

$CaCl^2.4H^2O_\alpha$. — Entrevu par Hammerl. Cristaux grenus opaques, pouvant se déposer de $CaCl^2.6H^2O$ fondu.

Quand on sème dans sa solution un cristal à $6H^2O$, il laisse déposer un mélange de $CaCl^2.6H^2O$ et $CaCl^2.4H^2O_\alpha$. La transformation se fait d'elle-même à 20°. On ne peut donc étudier la solubilité de l'hydrate qu'au-dessus de 20°.

*Solubilité de* $CaCl^2.4H^2O_\alpha$.

| t. | s. | t. | s. |
|---|---|---|---|
| 22°8 | 92,67 | 35°95 | 107,21 |
| 24,7 | 95,59 | 40,0 | 115,3 |
| 29,8 | 100,6 | 45 | 129,5 |

Ses dissolutions sont stables entre 29°,8 et 45°. Les courbes de solubilité de $CaCl^2 4H^2O_\alpha$ et $CaCl^2 4H^2O_\beta$ sont parallèles. On n'a jamais pu obtenir le point de fusion de ces deux hydrates.

$CaCl^2.2H^2O$. — S'obtient quand on chauffe à 45°,3 une solution saturée de $CaCl^2.4H^2O_\alpha$, ou à 38°,4 une solution saturée de $CaCl^2.4H^2O_\beta$. Cette transformation n'éprouve jamais de retard. Cristaux floconneux, dont la solubilité a été étudiée jusqu'à 174°, température à laquelle ils se transforment en $CaCl^2.H^2O$. Son point de fusion n'a pu être déterminé.

*Solubilité de* $CaCl^2.2H^2O$.

| t. | s. | t. | s. |
|---|---|---|---|
| 40°0 | 128,1 | 124°0 | 176,0 |
| 50,0 | 132,3 | 139,0 | 191,0 |
| 59,5 | 136,5 | 155,0 | 214,3 |
| 80,5 | 145,3 | 165,0 | 236,2 |
| 95,8 | 156,5 | 174,0 | 275,7 |
| 115,0 | 169,5 | | |

$CaCl^2.H^2O$. — Les cristaux floconneux de $CaCl^2.2H^2O$ se transforment à 174° en baguettes de $CaCl^2.H^2O$. La solubilité varie aussi brusquement.

*Solubilité de* $CaCl^2.H^2O$.

| t. | s. | t. | s. |
|---|---|---|---|
| 191°0 | 306,0 | 235°0 | 331,0 |

Le point de fusion de ce dernier hydrate n'est jamais atteint; quand on chauffe à 260° une masse solide contenant moins de

$1H^2O$, elle se liquéfie seulement en partie, semblant indiquer un dédoublement en $CaCl^2$ anhydre en dissolution. La courbe de solubilité s'élève alors rapidement jusqu'au point de fusion de $CaCl^2$ anhydre, soit 750° (Le Chatelier). La fusion ignée est donc le terme final de la dissolution. Des complexes liquides entre le sel et l'eau sont possibles en toutes proportions à des températures élevées.

Chacun de ces hydrates a sa courbe de solubilité distincte, et ces courbes se coupent deux à deux à angle vif aux points où les deux corps peuvent être en équilibre au sein de la même dissolution. Ces résultats mènent à repousser l'idée de l'existence d'un même hydrate à l'état solide et à l'état liquide dans la dissolution, ainsi que celle de transformation graduelle de l'état d'hydratation au sein du liquide lors de la formation d'un autre hydrate.

L'auteur s'occupe ensuite de la mesure des tensions de vapeurs de divers systèmes contenant $CaCl^2$ et $H^2O$ entre 15 et 205° (mélanges des hydrates, dissolutions ne contenant pas de sel solide, dissolutions saturées en présence des hydrates.)

Si l'on compare les résultats de l'expérience à ceux calculés par la formule thermodynamique de M. Van der Waals, déjà citée à propos d'un précédent mémoire, l'auteur constate que $CaCl^2.6H^2O$ présente la branche de courbe contenant plus d'eau que l'hydrate, mais aussi, comme nous l'avons déjà signalé, la branche correspondant à des dissolutions plus riches que l'hydrate en sel anhydre prévues par la théorie. La première de ces branches se dédouble en outre en deux parties situées de part et d'autre, d'un point à tension maxima. La première, *a*, descendant vers le point de fusion ; la seconde, *b*, vers les températures inférieures à ce point. C'est le premier exemple qui réalise les trois branches prévues par la théorie.

Aux points de rencontre de ces deux courbes de tension passent non seulement les courbes de solutions saturées des hydrates qui y correspondent, mais encore leur courbe d'équilibre avec la vapeur d'eau, et aussi leur courbe d'équilibre avec la dissolution seule. On a ainsi ses points quadruples où peuvent coexister les deux hydrates, la dissolution et la vapeur d'eau. Ces points, suivant les conditions, peuvent être des points de transition pour l'un ou l'autre des hydrates ou pour le liquide.

La considération des tensions observées permet de démontrer que pour les systèmes de deux hydrates et de la vapeur d'eau le rapport $\frac{p}{\pi}$ de la tension des deux hydrates à la tension de la vapeur d'eau doit s'accroître avec la température, l'auteur applique ensuite aux divers hydrates de $CaCl^2$ la formule suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \left[\frac{dx}{d(\mathrm{L}p)}\right]_{\mathrm{T}} \times \frac{Q_c^{\infty x}}{2\mathrm{T}^2(x - c)} \text{ (1)};$$

due à M. Van der Waals, et il se propose de vérifier sur les divers hydrates, notamment sur les dissolutions de $CaCl^2.6H^2O$ qu'elle s'applique parfaitement aux variations de concentration des solutions (on utilise ici les données calorimétriques de Thomsen). Elle est trouvée en accord complet avec l'expérience, et sa supériorité consiste en ce qu'elle s'applique également bien aux trois branches de la courbe des tensions que l'on a rencontrées dans l'étude de cet hydrate.

Pour les autres hydrates, on n'a pu aller aussi loin; on manque en effet de données thermiques. Cependant on a pu établir un accord qualitatif pour $CaCl^2.4H^2O_\alpha$ et $CaCl^24H^2O_\beta$. Les données relatives aux chaleurs de dissolution des autres hydrates sont en nombre par trop insuffisant.

Passant alors en revue un certain nombre d'autres sels, l'auteur critique les conclusions de M. Thomsen : « Les sels anhydres qui se dissolvent avec dégagement de chaleur donnent des hydrates. Ceux qui ne forment pas d'hydrates se dissolvent avec absorption de chaleur. » Ces règles sont insuffisantes pour les dissolutions saturées; si l'on mesure les chaleurs de *dissolution à saturation*, on arrive à cette conclusion qu'il n'y a pas de distinction *rigoureuse* possible entre les sels qui donnent des hydrates et ceux qui n'en donnent pas.

L'étude des changements de signe que peuvent prendre les chaleurs de dissolution des diverses solutions, soit que l'on parte du sel anhydre, soit que l'on s'adresse à l'hydrate, permet d'expliquer les rapports des diverses courbes de solubilité de sels anhydres ou hydratés qu'on avait rencontrés jusqu'à présent. Il est démontré de plus qu'une différence considérable existe entre ces changements graduels dans la solubilité d'un même hydrate et les changements brusques que subit la solubilité aux points de transformation.

Dans un dernier mémoire (*Rev. des trav. chim. des Pays-Bas*,

---

(1) $Q_c^{\infty x}$, chaleur interne de dissolution d'une molécule de l'hydrate $CaCl^2.cH^2O$ dans une quantité infinie de dissolution saturée de composition $CaCl^2 = xH^2O$. $p$, tension de vapeur de la dissolution. T, température absolue.

t. 8, p. 257 à 272), l'auteur étudie « les brusques changements dans la solubilité des sels, occasionnés par la formation de deux couches liquides ». L. D.

**Conditions de réaction entre le cuivre et l'acide nitrique : V. H. VELEY.** (*J. of. chem. ind* , 1889, p. 858). — Si on plonge, d'après l'auteur, une sphère de cuivre pur préparé par voie électrolytique dans une solution étendue à 27°, l'attaque ne commence qu'au bout de quelques minutes, ce dont on est prévenu par le dégagement de gaz. Si l'acide contient des vapeurs nitreuses, l'attaque est immédiate, et dans ce cas, toutes les autres conditions restant identiques, le cuivre se dissout beaucoup plus rapidement.

Si on débarrasse l'acide nitrique de produits nitreux en faisant passer un courant d'air sec dans l'acide chauffé à 35° jusqu'à ce que le liquide ne donne plus de coloration bleue avec la solution d'iodure de potassium amidonnée ou par le chlorhydrate de métaphénylènediamine on arrive au même résultat, le métal ne s'attaque que quand l'acide contient de l'acide nitreux.

Si l'on ajoute de l'urée de façon à réduire l'acide nitreux formé ou restant dans l'acide, le cuivre n'est pas du tout attaqué à 27° dans l'acide à 28 0/0 ; il est nécessaire pour cela de faire tourner constamment la sphère et de maintenir le liquide en agitation par un courant de gaz inerte tel que l'acide carbonique. Sans cela l'attaque du cuivre commence en un point, et il n'est plus possible de l'arrêter.

Il paraît donc que le cuivre pur est insoluble dans l'acide nitrique pur et que la présence de l'acide nitreux est nécessaire pour qu'il y ait attaque du métal.

Le cuivre se comporte donc comme l'argent qui, d'après les expériences de Russell (*J. chem. soc.* 1874, p. 3), ne se dissout que dans l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses.

D'après l'auteur, la réaction se passerait ainsi : le cuivre est attaqué d'abord par l'acide nitreux, et le nitrite de cuivre formé serait décomposé par l'acide nitrique en nitrate de cuivre et acide nitreux. Celui-ci serait alors décomposé en donnant du bioxyde d'azote qui réduirait une nouvelle quantité d'acide nitrique.

L'auteur a constaté en outre que le mercure ne se dissout pas dans l'acide nitrique pur, même à 35,5 0/0 s'il ne renferme pas d'acide nitreux, à condition que le métal et l'acide soient maintenus en agitation. A. et P. B.

**Nouvel appareil pour la détermination des points de fusion; A. C. CHRISTOMANOS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1093). — Un flacon bitubulé en verre mince, chauffé sur un bain de sable renferme un bain de mercure; une des tubulures reçoit un thermomètre traversant un bouchon; l'autre supporte un petit entonnoir à douille capillaire, formé d'un tube étiré plongeant dans le bain. On place dans ce tube étroit un peu de la substance à étudier et au-dessus quelques gouttes de merçure. Celui-ci est mis en rapport avec un des pôles d'un circuit électrique, tandis que le bain de mercure communique avec l'autre pôle. Une sonnerie étant interposée dans le circuit, on voit qu'au moment où la fusion de la substance aura lieu, le courant s'établira et la sonnerie se fera entendre. L. B.

**Addition à une note sur la détermination des densités de vapeur; C. SCHALL** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 919). — L'auteur a décrit un appareil pour prendre les densités de vapeur sous pression réduite (*Ibid.*, t. **22**, p. 140; *Bull.*, 3e s., t **1**, page 354). Aujourd'hui il en a fait connaître un, dérivant, comme le précédent, des appareils de V. Meyer. Nous renverrons au mémoire original pour la figure et les détails expérimentaux, en nous bornant à faire connaître le principe de la méthode. Après avoir mesuré l'augmentation de pression produite par la volatilisation d'un poids connu de substance, on ajoute à la masse gazeuse une certaine quantité de gaz anhydride carbonique engendré par la réaction de l'acide sulfurique étendu sur un poids connu de bicarbonate de sodium, et on mesure le nouvel accroissement de pression. Connaissant la densité de l'anhydride carbonique, on déduit très simplement la densité cherchée. L. B.

**Influence de différents oxydes sur la décomposition du chlorate de potassium; G. J. FOWLER** et **J. GRANT** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 272). — Après un historique de la question, les auteurs décrivent leurs propres expériences; le chlorate pur ou additionné de divers oxydes était chauffé dans un petit ballon au milieu d'un bain d'air, dont la température se mesurait au moyen d'un thermomètre à air. L'oxygène dégagé était lavé avec une solution d'iodure de potassium, en sorte qu'on appréciait chaque fois la quantité de chlore dégagée et la température à laquelle la décomposition commençait. Voici les principales conclusions du travail.

Avec les oxydes acides comme $V^2O^5$,$U^3O^8$,$TuO^3$, le dégagement d'oxygène a lieu à une température relativement basse; il est accompagné de beaucoup de chlore; l'oxyde s'unit à la potasse du chlorate. On observe des effets semblables, mais moins énergiques, avec les oxydes antimonique, antimonieux, arsénieux, chromique, et même l'alumine.

Les peroxydes de fer, nickel, cobalt, manganèse, cuivre, agissent de la façon bien connue, en favorisant beaucoup le dégagement d'oxygène. Il se fait très peu de chlore et l'oxyde se retrouve à peu près inaltéré à la fin de l'expérience.

Avec la baryte, la chaux et l'oxyde de plomb, le chlorate se décompose à une température plus basse que s'il était seul; mais l'oxygène se porte sur l'oxyde pour former un bioxyde. Ces bioxydes sont ensuite décomposés, leur oxygène allant se fixer sur le chlorate pour fournir du perchlorate de potassium. Cet effet est surtout marqué avec le peroxyde de plomb et avec l'oxyde d'argent.

L'eau d'hydratation diminue l'activité d'un oxyde, toutes choses égales d'ailleurs; l'état physique influe aussi, par exemple l'oxyde cuivrique préparé par voie sèche est presque inactif.

Certains corps paraissent agir par action de présence, comme le sable, le verre pulvérisé, le kaolin. Par contre, quelques oxydes, comme l'oxyde de zinc et la magnésie, sont absolument inactifs.

L. B.

## CHIMIE MINÉRALE.

**Sur la préparation du gaz chlore dans les laboratoires ; P. KLASON** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 330). — L'auteur examine successivement et compare les procédés suivants : bioxyde de manganèse et acide chlorhydrique ; bioxyde de manganèse, sel marin et acide sulfurique ; bioxyde de manganèse, acide chlorhydrique et acide sulfurique ; chlorure de chaux et acide chlorhydrique.

Ce dernier procédé, dû à M. Winkler (*D. ch. G.*, t. **20**, p. 184, et t. **22**, p. 1076 ; *Bull.*, 3ᵉ s., t. **2**, p. 497), est très commode lorsqu'on n'a besoin que de peu de chlore et que ce gaz peut, sans inconvénients, être mélangé de gaz étrangers. L'auteur fait remarquer qu'il n'est pas nécessaire d'incorporer préalablement le chlorure de chaux à du plâtre. Il n'est pas nécessaire que le tube abducteur soit ajusté à l'émeri dans la tubulure de l'appareil de

Kipp ; il suffit de faire usage d'un bouchon de liège enduit de vaseline, dans lequel on installe le tube abducteur.

Lorsqu'on veut avoir de grandes quantités de chlore pur, le plus avantageux est encore d'utiliser la réaction habituelle de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse (à peu près $4^{lit}$ HCl à 36 0/0 pour $1^{kg}$ $MnO^2$). L'auteur a fait construire, pour opérer commodément cette réaction, un appareil à production continue qui n'est autre qu'un appareil de Kipp en grès, dont on trouvera le dessin dans le mémoire original. Le vase inférieur de cet appareil se chauffe dans un bain-marie. Le tube abducteur est ajusté au moyen d'un bouchon de caoutchouc enduit de vaseline lequel résiste parfaitement à l'action du chlore. Pour empêcher des bulles de chlore de refluer dans l'atmosphère, il convient d'interposer entre le vase supérieur et celle-ci une allonge remplie de carbonate de sodium en cristaux. On emploiera 2 litres HCl pour 3 kilogrammes $MnO^2$ pulvérisé ; lorsque l'action s'arrête, on vide le liquide et on renouvelle l'acide, et ainsi de suite, jusqu'à dissolution complète de l'oxyde. L. B.

**Préparation de l'acide bromhydrique ; A. RECOURA** (*C. R.*, 1890, p. **110**, p. 784). — On fait passer un courant de gaz sulfhydrique dans du brome contenu dans un flacon haut et étroit et surmonté d'une couche d'eau ou mieux d'acide bromhydrique. Le gaz bromhydrique traverse ensuite une solution de bromure de potassium tenant du phosphore rouge en suspension pour arrêter le brome.

Le gaz ne renferme pas trace d'acide sulfhydrique. C'est du gaz bromhydrique pur. P. A.

**Recherches sur le phosphure d'hydrogène spontanément inflammable ; L. GATTERMANN** et **W. HAUSSKNECHT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1174). — Ce corps n'a guère été étudié depuis le travail classique de Thénard en 1845 ; on n'en a pas fait d'analyse directe et l'on ne connaît pas ses constantes physiques ; les auteurs ont essayé de combler quelques-unes de ces lacunes.

*Préparation du phosphure de calcium.* — Ils modifient comme il suit, de manière à le rendre bien plus commode, le procédé décrit dans les traités. Sur la grille d'un fourneau, on place un creuset de Hesse reposant sur un fromage, et au moyen d'un support à pince on dresse verticalement au milieu du creuset un canon de fusil ouvert aux deux extrémités, de telle sorte que celle du bas soit placée à quelques centimètres au-dessus du fond. A l'extrémité inférieure du tube de fer on lute un tube de verre d'un diamètre un peu plus petit. On remplit le creuset avec des morceaux de chaux de la grosseur d'une noisette, on couvre le creuset avec un couvercle de fer percé à son centre pour le passage du tube, puis on remplit le fourneau de charbon de bois et on chauffe au rouge, le fourneau étant couvert d'un couvercle de terre percé au centre et s'ouvrant en deux parties, et le tirage ayant lieu par une ouverture latérale. Aussitôt que le creuset est porté au rouge, on projette par le tube central des fragments de phosphore bien sec, d'environ 15 grammes chacun, en ayant soin de reboucher le tube derrière chaque fragment. Celui-ci, arrivant au fond, se volatilise. Ces vapeurs se combinent intégralement à la chaux avec production d'un bruit particulier. Lorsque la chaux est peu à peu saturée de phosphore, le bruit cesse et le phosphore introduit vient brûler à l'orifice du fourneau, d'une manière continue. On arrive ainsi à faire absorber 350 à 400 grammes de phosphore par 500 grammes de chaux dans l'espace de vingt à trente minutes. On retire alors le creuset rouge et on le laisse refroidir, puis on enferme dans un bocal bouché le phosphure de calcium, qui forme des fragments très durs, de couleur foncée, souvent irisés à la surface.

*Préparation du phosphure d'hydrogene liquide.* — On opère à peu près comme dans l'appareil de Thénard, en se servant d'un flacon de deux litres à trois tubulures, aux trois quarts plein d'eau bouillie, etc. Par le tube plongeur central, on introduit le phosphure de calcium par morceaux de la grosseur d'un pois (50 grammes de phosphure en quinze à vingt minutes). La modification importante dans la préparation consiste en ce qu'entre l'appareil producteur et le récipient refroidi on interpose un tube à essai que traversent les gaz avant d'arriver au récipient; la vapeur d'eau entraînée se condense dans ce premier vase, et on n'a plus de dépôt de glace au contact du phosphure d'hydrogène liquide. Quant au récipient, c'est aussi un tube à essai fermé par un bouchon à deux trous; les tubes d'arrivée et de sortie des gaz traversant ce bouchon ont une partie verticale assez longue au-dessus de celui-ci. Le tout est plongé dans une éprouvette pleine d'eau refroidie par quelques morceaux de glace, de telle sorte qu'on peut voir ce qui se passe dans le récipient et que les deux tubes à gaz fonctionnent comme réfrigérants. Ce récipient peut, par l'adjonction de diverses annexes à lui soudées, servir à diverses expériences, ainsi qu'on le verra plus loin.(Voir les figures dans le mémoire original.)

Lorsque le quart du phosphure de calcium a réagi, la condensation du phosphure d'hydrogène commence ; on voit se déposer dans les tubes du récipient des gouttelettes d'un liquide semblable à une huile essentielle ; on recueille dans le récipient, pour 50 grammes de phosphure calcique, environ 1 à 2 grammes de $PH^2$ bien sec et parfaitement incolore. Il convient, pour cette préparation, d'éviter soigneusement la lumière directe du soleil.

Les auteurs font remarquer qu'on peut, dans les cours, employer l'appareil producteur de phosphure liquide, non plus à préparer ce corps, mais à montrer sa décomposition sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Si l'on fait barboter dans cet acide l'hydrogène chargé de vapeurs de $PH^2$, on voit aussitôt se déposer des flocons jaunes de phosphure solide, tandis que l'hydrogène, lavé à la potasse, se montre chargé de phosphure gazeux non spontanément inflammable.

*Analyse.* — L'analyse du phosphure liquide n'a pu être faite par Thénard que d'une manière indirecte par le dosage des produits de décomposition $P^2H$ et $PH^3$, en partant d'un poids connu de $PH^2$ suivant l'équation classique

$$5PH^2 = 3PH^3 + P^2H.$$

Les auteurs ont réussi à doser directement l'hydrogène contenu dans un poids donné de $PH^2$. Pour peser celui-ci, ils le recueillent dans un récipient de la forme indiquée plus haut (tube à essai), auquel se trouve adjointe la pièce suivante. A quelques centimètres du fond est soudé à angle droit un tube étroit, long de 4 centimètres, terminé par une ampoule de 1 centimètre cube.

Le tout étant plongé dans l'eau glacée, aussitôt qu'il s'est condensé quelques gouttes de phosphure dans le récipient, on incline celui-ci et on remplit ainsi l'ampoule ; on retire l'appareil du bain froid, on saisit l'ampoule avec une petite pince, d'un coup de chalumeau on étire le col très finement et on scelle la pointe. On pèse alors l'ampoule contenant la prise d'essai.

Malgré tous leurs efforts, les auteurs n'ont pu réussir à doser le phosphore dans $PH^2$, l'oxydation se faisant soit par l'air dilué dans l'anhydride carbonique, soit par l'acide azotique. Il se fait toujours du $PH^3$ qui échappe à la réaction. Mais ils ont réussi à faire le dosage de l'hydrogène en opérant une combustion par le chromate de plomb en grains bien sec. L'ampoule pesée et récemment close, est placée dans le tube à combustion en arrière du chromate, et l'on fait passer dans l'appareil un courant d'anhydride carbonique parfaitement desséché. A l'aide d'un agitateur passant à frottement par le bouchon d'arrivée du gaz, on brise la pointe très fine de l'ampoule et en approchant des briquettes de la grille légèrement chauffée on fait distiller le phosphure. Celui-ci ne brûle pas dans l'anhydride carbonique, mais se volatilise et se dédouble en partie en phosphure gazeux et phosphure solide qui se dépose sur les parois du tube. Les phosphures $PH^2$ et $PH^3$ vont brûler au contact du chromate chauffé, en fournissant du phosphate de plomb et de l'eau qui se dégage entièrement; on termine la combustion en chauffant fortement l'enduit de $P^2H$, celui-ci est décomposé en phosphore et hydrogène, lesquels sont brûlés par le chromate. Finalement on mesure l'augmentation de poids des tubes absorbants, ce qui dose l'hydrogène, et d'autre part on pèse l'ampoule vide. On a ainsi trouvé, en opérant sur $0^{gr},156$ de phosphure, que ce corps renferme 6,104 0/0 d'hydrogène (calculé pour $PH^2$,6,06 0/0).

Il est à remarquer qu'on ne peut opérer la combustion qu'au sein d'un gaz inerte; si l'on employait l'oxygène ou l'air, les phosphures fourniraient de l'anhydride phosphorique et de l'eau, lesquels resteraient finalement à l'état d'acide métaphosphorique que la chaleur ne peut décomposer. On aurait donc un déficit sur l'hydrogène, en sorte qu'il est nécessaire que la combustion se fasse exclusivement au contact du chromate de plomb.

*Décomposition par la lumière.* — On a vérifié l'exactitude des phénomènes indiqués par Thénard ; pour cela, on a pesé une petite quantité de phosphure liquide dans une ampoule semblable à celle qui a été décrite plus haut, sauf qu'on avait soudé à celle-ci un tube très étroit perpendiculaire au pédicule de l'ampoule. Pendant le remplissage, ce tube, placé verticalement, est fermé à la lampe et protégé par un manchon de verre contre le choc possible des morceaux de glace ; une fois l'ampoule remplie, puis séparée, on voit que l'appareil se comporte comme une minuscule cornue. On a pu ainsi isoler une quantité pesée de $PH^2$ et, celle-ci étant exposée à la lumière diffuse, un peu vive, pendant un ou deux jours, le tube abducteur plongeant de quelques centimètres sous le mercure, peser ensuite la petite cornue chargée de $P^2H$ formé; enfin, celle-ci étant brisée sans perte, nettoyer les fragments et les peser. Dans une autre expérience, on s'est attaché à recueillir le $PH^3$ dégagé, après avoir préalablement fait distiller dans une éprouvette sur le mercure tout le contenu de la petite cornue ; les phosphures $PH^3$ et $PH^2$ passés dans l'éprouvette ont été exposés comme plus haut à la lumière et enfin le gaz mesuré. Ainsi on a pu établir l'exactitude rigoureuse de l'équation de Thénard.

La décomposition de $PH^2$ présente quelques particularités intéressantes : ainsi, au commencement, le dégagement de $PH^3$ est tout superficiel; ce n'est qu'à la fin qu'on voit des bulles se dégager du sein du liquide. En outre, il n'y a pas tout d'abord dépôt de $P^2H$; on voit seulement le liquide incolore jaunir peu à peu, le dépôt n'a lieu qu'ensuite. Il faut admettre d'après cela que le phosphure solide est notablement soluble dans le phosphure liquide. Le fait a été vérifié directement, les solutions sont jaune vif et par évaporation laissent $P^2H$ sous forme d'une masse amorphe jaune.

Dans un espace clos, la décomposition du phosphure liquide n'est nullement retardée, le gaz $PH^3$ s'accumule et peut se liquéfier. Aussi les ampoules scellées pleines de $PH^2$ doivent être utilisées et ouvertes séance tenante. A la fin d'une journée, les auteurs avaient remis au lendemain l'ouverture d'une ampoule chargée de 0gr,2 de $PH^2$; lorsqu'ils brisèrent la pointe avec une pince, l'ampoule éclata en poudre impalpable, en produisant une vive lumière et le bruit d'un coup de canon. Ils restèrent sourds pendant quelque temps et estimèrent que la pression avait dû atteindre cent atmosphères.

*Essai de détermination de la densité de vapeur.* — M. Croullebois (*C.* R., t. **78**, p. 496), d'après une méthode à lui particulière et sur laquelle il fournit peu de détails, avait trouvé que le poids moléculaire est $P^2H^4$. Les auteurs ont fait de nombreux essais très variés par la méthode de V. Meyer, et n'ont malheureusement pu arriver à aucun résultat; lorsqu'on cherchait à volatiliser le phosphure, il se décomposait et la densité fictive trouvée était 75 en moyenne au lieu de 66 calculée pour $P^2H^4$. D'après l'équation de Thénard, on devrait trouver une densité moins forte, les 5/6 de la densité calculée, soit 55, car on aurait

$$5P^2H^4 = P^4H^2 + 6PH^3.$$

Cette anomalie ne peut guère s'expliquer.

On a, il est vrai, d'après la doctrine de l'atomicité, de très fortes présomptions en faveur de la formule $P^2H^4$. Les formules $PH^2$ et ses polymères triple, quadruple, etc., ne s'expliqueraient pas, tandis que $P^2H^4$ est $H^2P - PH^2$, correspondant à l'hydrazine $Az^2H^4$.

*Point d'ébullition.* — Les traités disent que le corps bout entre 30 et 40°. Pour vérifier le fait, on a soudé au récipient un petit appareil distillatoire avec thermomètre ; on a chauffé au bain-marie et on a trouvé que la substance bout à 57-58° sous la pression 735 millimètres. Si l'ébullition n'est pas brusque, il ne reste pas de résidu solide ; il est à remarquer que le phosphure distillé est beaucoup moins stable qu'avant distillation, on ne peut le peser.

*Poids spécifique.* — Sur le col d'une ampoule, on a tracé un trait très fin ; on a pu ainsi prendre la densité par la méthode du flacon. Les nombres trouvés sont 1,016 et 1,007. Du reste, on peut voir directement que la densité est très voisine de celle de l'eau ; une goutte de phosphure tombe lentement au fond de ce liquide ; mais bientôt elle vient surnager, soutenue qu'elle est par les bulles de $PH^3$ se dégageant à sa surface, puis retombe au fond, et ainsi de suite.

Au cours de tout ce travail, les auteurs ont pris les précautions suivantes : travailler avec des gants de peau, tenir toujours les ampoules avec une petite pince en bois, ne les ouvrir que derrière une forte glace, laver les appareils à la fin de chaque séance.

L. B.

**Sur la réduction des composés oxygénés par le magnésium** (III); **Cl. WINKLER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 772). — TROISIÈME FAMILLE. — On a cherché à réduire les sesquioxydes de cette famille suivant l'équation

$$R^2O^3 + 3Mg = 2R + 3MgO.$$

*Bore.* — La réductibilité de l'anhydride borique et des borates par le magnésium a déjà été étudiée par MM. Phipson (*Proc. Roy. Soc. Lond.*, t. **13**, p. 217), Geuther (*Jen. Zeitschr.*, t. **2**, p. 209) et L. Gattermann (*D. ch.* G., t. **22**, p. 195).

L'auteur a chauffé d'abord 70 parties (1 mol.) d'anhydride borique récemment fondu et pulvérisé, avec 72 parties (3 at.) de magnésium en poudre ; la réaction n'a lieu qu'au rouge vif, sans dégagement de lumière appréciable. On recueille, en opérant dans un courant d'hydrogène, un produit brun presque noir, fortement fritté, un peu miroitant par places. Cette matière, chauffée à l'air, ne brûle pas ; projetée dans l'eau, elle donne lieu à une faible effervescence qui dure assez longtemps ; le dégagement du gaz est plus vif avec l'eau chaude. Une lessive de potasse agit comme l'eau pure. L'effervescence est très vive avec l'acide chlorhydrique, en même temps que la substance se dissout presque entièrement, ce qui indique l'absence presque complète de bore libre ; une solution bouillante de chlorure d'ammonium agit à la façon de l'acide chlorhydrique. Le gaz dégagé, principalement formé d'hydrogène, possède une odeur fade et repoussante, due sans doute à un peu d'un borure d'hydrogène.

Pour purifier le produit obtenu, on l'a d'abord pulvérisé, mis à macérer dans l'eau froide, qui se charge d'une certaine quantité d'un borate de magnésium, à réaction alcaline, partiellement précipitable à l'ébullition. Au bout de vingt-quatre heures, on change l'eau et on fait bouillir la liqueur ; le gaz se dégage encore, il se précipite de nouveau du borate de magnésium en même temps que la poudre devient grise ; celle-ci n'est pas du bore pur, mais un borure de magnésium, de composition un peu variable, voisin de $Mg^9Bo^2$. La réaction génératrice paraît être

$$4Bo^2O^3 + 12Mg = Mg^9Bo^2 + 3MgBo^2O^4.$$

Du reste, lorsqu'on chauffe dans un courant d'hydrogène un mélange intime de bore et de magnésium, c'est ce même borure $Mg^9Bo^2$ qui prend naissance ; un excès de bore par rapport à la formule $Mg^9Bo^2$ reste à l'état de liberté, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Si l'on répète l'expérience précédente en prenant seulement 1 molécule de magnésium pour 1 molécule d'anhydride borique, on n'obtient pas de sous-oxyde de bore, comme serait BoO, mais une masse grise, très poreuse, qui, après épuisement par l'eau, donne le même produit que précédemment.

L'auteur étudie ensuite l'action du magnésium sur le borax ; il chauffe de même un mélange intime de 168 parties (7 at.) de magnésium en poudre avec 202 parties (1 mol.) de borax récemment pulvérisé, comme si l'on voulait avoir la réaction

$$Na^2Bo^4O^7 + 7Mg = 2Na + 4Bo + 7MgO.$$

Le mélange, étant chauffé dans un tube à essai, prend une couleur foncée sans qu'il y ait dégagement de lumière. Mais si l'on opère dans un tube à combustion, au sein d'un courant d'hydrogène, sur une quantité de matière un peu grande, on voit, si l'on a soin de chauffer fort et brusquement, une vive incandescense se produire, on entend un sifflement en même temps que du sodium distille. On peut encore faire l'expérience dans un creuset de porcelaine chauffé par un fort bec Bunsen.

On recueille ainsi une masse brun-noir friable, pyrophorique à chaud, se comportant avec l'eau ou avec l'acide chlorhydrique à la façon du produit obtenu par réduction de l'anhydride borique.

Cependant la substance laisse un résidu, même quand on l'attaque par l'acide chlorhydrique concentré bouillant.

Pour l'analyse, la matière a été pulvérisée, puis épuisée par l'eau bouillante, laquelle se charge de métaborate de sodium, mais non de borate de magnésium. Le résidu insoluble, bien lavé et séché à 120°, formait 85,2 0/0 de la poudre primitive; c'est une matière presque noire, brûlant avec étincelles lorsqu'on la projette dans une flamme, s'oxydant superficiellement, sans blanchir, par calcination à l'air. Avec l'acide chlorhydrique, on a un vif dégagement d'hydrogène à odeur nauséabonde, chargé de borure d'hydrogène, car le gaz brûle avec une flamme verte, et aussi de siliciure d'hydrogène provenant des vases, car le gaz est souvent spontanément inflammable.

On a mesuré la perte de poids subie après calcination par le mélange borax-magnésium ; la quantité de borate de sodium cédée à l'eau, lors du lessivage; le poids du résidu et sa teneur en magnésium ; de ces données, l'auteur conclut que l'équation génératrice peut s'exprimer par

$$3Na^2Bo^4O^7 + 21Mg = 4Na + 2NaBoO^2 + 17MgO + 2Mg^2Bo^5.$$

On n'a pas, du reste, réussi à isoler à l'état de pureté le borure $Mg^2Bo^5$, ni à le séparer de la magnésie car, il est, lui aussi, dissous par l'acide chlorhydrique et par le chlorure d'ammonium en solution chaude. Le résidu est une poudre gris-brunâtre foncé, ressemblant à du bore amorphe, traversant aisément les filtres; la composition de ce résidu est, du reste, variable. Le corps extrait par le chlorure d'ammonium à chaud, traité par l'acide chlorhydrique, se dissout encore partiellement en dégageant de l'hydrogène impur.

Si l'on prend le produit initial pulvérisé et qu'on l'épuise par l'acide chlorhydrique concentré bouillant, on recueille une poudre noir-brunâtre, qu'on ne peut laver à l'eau sur un filtre sans qu'elle passe au travers, mais qui, lavée à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'alcool, et séchée à 130°, formait 13.8 0/0 de la masse primitive. Ce corps, tout à fait semblable au bore amorphe, et déjà décrit par M. Gattermann, renferme 4.82 0/0 de magnésium et de plus de l'hydrogène. On y a dosé cet élément en faisant une combustion au moyen d'un mélange de chromate de plomb et de carbonate de sodium ; si l'on suppose que le magnésium est à l'état de borure $Mg^2Bo^5$ mélangé, le reste serait un *borure d'hydrogène* solide $Bo^8H$. La matière est pyrophorique à chaud, comme le bore, mais brûle avec flamme et production de vapeur d'eau qui entraîne de l'acide borique ; la combustion n'est jamais complète, sauf en présence d'un excès de chromate de plomb. Le borure résiste, comme on l'a dit, à l'acide chlorhydrique, mais il est dissous aisément par l'eau régale, par l'eau de brome et par l'acide azotique. Il s'enflamme même au contact de l'acide nitrique fumant, en donnant de belles couronnes d'acide borique en fumée. Il détone violemment lorsqu'on le chauffe avec du nitre ou du chlorate de potassium. Par voie humide, il agit comme réducteur vis-à-vis des permanganates de potassium et des sels des métaux lourds. Chauffé dans un courant d'hydrogène, au rouge sombre ou au-dessus, le borure perd jusqu'à 1 0/0 de son poids ; la substance mise en liberté est de l'hydrogène, tandis que le résidu possède à peu près les mêmes propriétés qu'avant calcination.

En outre du borure d'hydrogène solide, il en existe certainement un gazeux, qu'on a vu se dégager mélangé à un excès d'hydrogène, lorsqu'on attaque les borures de magnésium par l'acide chlorhydrique. L'hydrogène ainsi obtenu possède une odeur désagréable et brûle avec une flamme verte. Mais on n'a pu préparer qu'à l'état de traces ce corps, dont la formule est probablement $BoH^3$.

*Aluminium.* — De l'alumine bien exempte de sulfate a été humectée d'alcool et broyée avec de la poudre de magnésium, à raison de 3 atomes de ce métal pour 1 molécule d'alumine. Le mélange, après avoir été desséché à l'étuve, est calciné dans un courant d'hydrogène. Lorsqu'on atteint le rouge sombre, une incandescence s'étend des points les plus chauds à toute la masse, en même temps que celle-ci foisonne. Il reste une masse gris-noirâtre, pyrophorique lorsqu'elle est légèrement chauffée et brûlant complètement sans étincelles avec une lueur rougeâtre, très attaquable par l'eau, même à froid, avec dégagement d'hydrogène; très attaquable par l'acide chlorhydrique, résistant assez bien à l'acide nitrique étendu, douée d'un grand pouvoir réducteur vis-à-vis des sels des métaux lourds. Il s'est fait sans doute de l'aluminium métallique très divisé, peut-être aussi un sous-oxyde d'aluminium comme serait AlO.

Pour élucider ce point, on a chauffé comme précédemment 1 molécule d'alumine avec 1 atome de magnésium en poudre ; la réaction s'est accomplie avec les mêmes phénomènes que plus haut; la masse résultante était très poreuse et, chose singulière, couleur brun plus foncé que le produit de tout à l'heure. La matière est assez pyrophorique, se comporte vis-à-vis de l'eau et des acides à peu près comme la précédente. Notons cependant qu'avec les sels cuivriques elle donne, non du cuivre métallique, mais de l'hydrate cuivreux jaune. Il y a d'après cela des raisons de croire que la substance renferme de l'oxyde alumineux. On a cherché à isoler celui-ci en épuisant la masse par un mélange d'acide acétique et d'alcool, lavant le résidu à l'alcool absolu, puis à l'éther; mais au moment de la dessiccation finale il y avait toujours oxydation.

La masse attaquée par l'acide chlorhydrique laisse un résidu formé d'alumine amorphe d'une part, et d'autre part de petits grains transparents, légèrement brunâtres, isotropes, sans forme cristalline apparente. L'analyse a fait voir que ce corps est de l'aluminate de magnésium ou spinelle $MgAl^2O^4$.

La masse totale se composait de:

| | | |
|---|---|---|
| Oxyde alumineux $AlO$ | 42.83 | soluble dans $HCl$ |
| Magnésie | 21.27 | |
| Alumine | 26.71 | insoluble dans $HCl$ |
| Spinelle $MgAl^2O^4$ | 8.35 | |
| | 99.16 | |

Il y a lieu de remarquer au sujet de cette production de spinelle, que MM. Stelzner et Schulze ont observé (*N. J. f. Min.*, 1881, t. **1**, p. 120) dans les fours à zinc la formation de spinelle zincique ou gatnite $ZnAl^2O^4$ avec tridymite aux dépens de l'argile des cornues et briques. Les auteurs ont essayé à ce propos de réduire l'alumine par le zinc et n'ont vu se produire aucune réaction.

S'il existe un oxyde alumineux $Al''O$, ce composé non saturé peut sans doute fonctionner comme radical monoatomique, hypothèse admise par beaucoup de minéralogistes, et l'alumine est peut-être son oxyde $(AlO)^2O$, le diaspore son hydrate $AlO.OH$, le spinelle son dérivé magnésien $Mg(AlO)^2$.

*Yttrium.* — Si l'on chauffe au rouge dans un tube à essai un mélange de 1 molécule d'yttria pure et de 3 atomes de magnésium, une réaction tranquille a lieu, avec légère incandescence. Il reste une poudre noire, brûlant vivement lorsqu'on la grille, décomposant légèrement l'eau à froid, vivement à chaud, dégageant beaucoup d'hydrogène par l'acide chlorhydrique.

*Lanthane.* — Mêmes phénomènes avec l'oxyde de lanthane préparé par calcination du nitrate, exempt de didyme.

*Gallium.* — Avec l'oxyde de gallium pur, extrait du nitrate, réaction accompagnée d'un léger bruit, de projection et d'une faible incandescence. Il se fait du gallium extrêmement divisé sous forme de poudre noire.

*Indium.* — Même phénomène qu'avec l'oxyde de gallium ; la réaction est plus vive, il peut y avoir explosion et rupture du tube. Si le magnésium est en quantité insuffisante, il ne se fait pas de sous-oxyde InO.

*Thallium.* — Lorsqu'on chauffe dans un tube à essai, au moyen d'un bec Bunsen, un mélange de 1 molécule d'oxyde thallique avec 3 atomes de magnésium, on remarque que, si l'on chauffe modérément, il y a simplement réduction à l'état d'oxyde thalleux. Mais si le mélange est porté brusquement à la température la plus haute que puisse donner le bec, la réaction est assez vive, accompagnée d'une légère crépitation, et il se dépose sur les parois des globules de thallium métallique et un enduit jaune d'oxyde thalleux. La chaleur seule a eu pour premier effet de décomposer l'oxyde thallique en oxyde thalleux et oxygène, avant que le magnésium ait pu intervenir, et c'est ensuite que le protoxyde a été réduit par ce métal.

Si l'on remplace l'oxyde par le carbonate thalleux, la réaction sur le magnésium est beaucoup plus vive. Il suffit de chauffer très doucement le mélange pour qu'il y ait violente détonation, rupture du tube, flamme très brillante. L. B.

**Sur les phosphites et le pyrophosphite de plomb ; L. AMAT** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 901). — *Phosphite neutre de plomb.* — La chaleur de formation de ce sel, obtenu par double décomposition entre le phosphite neutre de sodium et l'azotate de plomb, est de $0^{cal},65$.

*Nitrophosphite de plomb.* — L'azotate de plomb se combine au phosphite neutre pour donner un nitrophosphite

$$PhO^3HPb + (AzO^3)^2Pb.$$

Pour obtenir ce sel en beaux cristaux, on dissout à chaud dans l'acide azotique à 10 0/0 un mélange à poids égaux de phosphite neutre et d'azotate de plomb ; le sel double cristallise par le refroidissement. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, et par une température de 110°.

Oxydé par l'acide azotique concentré et calciné, il laisse un résidu de litharge et de phosphate de plomb.

Chauffé à sec, il se décompose avec explosion, en donnant d'abondantes vapeurs rutilantes et un résidu blanc ; dans les mêmes conditions, le phosphite de plomb donne de l'hydrogène phosphoré et un résidu noir.

Les cristaux transparents du nitrophosphite de plomb deviennent opaques au contact de l'eau ; il se forme de l'azotate soluble et du phosphite insoluble. A l'ébullition, cette réaction est rapide et complète.

Le nitrophosphite de plomb se forme toutes les fois que le phosphite de plomb se trouve en présence d'acide azotique libre.

*Phosphite acide de plomb.* — En dissolvant à chaud du phosphite de plomb dans une solution très concentrée d'acide phosphoreux, on obtient par refroidissement de beaux cristaux transparents qu'on sèche sur la porcelaine et qu'on lave à l'éther anhydre.

Ces cristaux, séchés à 100°, ont pour formule $Ph^2O^6H^4Pb$. L'eau les décompose et donne du phosphite neutre ; c'est ce qui explique pourquoi, par double décomposition, on n'obtient jamais que ce dernier sel, même en solution acide.

*Pyrophosphite de plomb.* — Le phosphite acide de plomb, chauffé à 140° dans le vide, se transforme en pyrophosphite $Ph^2O^5H^2Pb$, décomposable par l'eau en phosphite neutre et acide libre.

Le nitrate de plomb et le pyrophosphite de sodium donnent à froid, par leur mélange, peu à peu, du nitrophosphite de plomb. En effet, le pyrophosphite de sodium s'hydrate et se transforme en phosphite acide qui donne du nitrophosphite de plomb, et la liqueur devient acide.

C'est là un moyen de distinguer l'acide phosphoreux de l'acide pyrophosphoreux. Un phosphite donne *immédiatement*, à froid, un précipité de phosphite neutre avec le nitrate de plomb ; un pyrophosphite précipite au bout de peu de temps, si la liqueur est concentrée ; si la liqueur est très étendue, la précipitation ne se fait qu'à l'ébullition.

Si le pyrophosphite est mélangé de phosphite, on séparera le précipité formé d'abord à froid, puis on portera à l'ébullition le liquide filtré ; s'il se forme un précipité, c'est que la liqueur contenait un pyrophosphite. P. A.

**Sur les états isomériques du sesquibromure de chrome ; A. RECOURA** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1029). — Le sesquibromure de chrome vert s'obtient en mélangeant une dissolution saturée d'acide chromique avec un excès d'une dissolution d'acide bromhydrique à 50 0/0. Il y a un dégagement de chaleur considérable, avec mise en liberté de brome. La dissolution bromhydrique du bromure abandonne, par évaporation à chaud, de belles aiguilles vertes qui, séchées, ont pour formule $Cr^2Br^6.12H^2O$. Elles sont très déliquescentes, très solubles dans l'eau, dans l'alcool, insolubles dans l'éther. A l'état solide, ce composé se conserve sans altération.

Mis en solution dans l'eau, il subit rapidement un changement d'état qui se traduit par un changement de couleur. La solution, d'abord d'un beau vert, devient bleuâtre, puis violette. Cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur ($11^{cal},5$).

On peut encore provoquer cette transformation, mais plus rapidement, en faisant bouillir la solution ou en la traitant par un alcali, puis redissolvant l'oxyde formé, dans l'acide bromhydrique. En solution, la forme violette est la seule stable. P. A.

**Recherches sur le glucinium; G. KRÜSS et H. MORAHT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 727). — I. *Traitement d'un minéral glucinifère et extraction de la glucine.* — Les auteurs possédaient près de 1 kilogramme de leucophane d'Arendal; le minéral fut concassé, séparé à la main d'inclusions de tourmaline noire, puis porphyrisé dans le mortier d'agate. La poudre fut placée dans une grande capsule de platine, traitée par un excès d'acide sulfurique concentré qu'on évapora en agitant constamment; après qu'on eut répété plusieurs fois cette attaque, le résidu fut épuisé par l'eau bouillante et la liqueur filtrée pour retenir le sulfate de calcium et la silice; la solution, formée surtout de sulfate de glucinium, fut versée petit à petit dans une solution renfermant un excès de carbonate d'ammonium, de telle sorte que le précipité disparut presque entièrement. On ajoute alors un excès d'ammoniaque, on abandonne le tout à lui-même pendant dix jours, on filtre; la liqueur légèrement jaunâtre est portée à l'ébullition dans un vase de platine; le précipité est recueilli sur un filtre, lavé et calciné; il est légèrement jaunâtre et formé de glucine renfermant un peu d'alumine et d'oxyde ferrique.

Pour purifier ce corps, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on reprécipite par l'ammoniaque et on le met en digestion à froid avec une solution ammoniacale de carbonate d'ammonium insuffisante pour tout redissoudre. Au bout de dix jours on filtre et, dans la liqueur filtrée, on fait passer un fort courant de vapeur d'eau de façon que la glucine ne soit pas tout à fait entièrement précipitée. Ce traitement ayant été répété quatre fois, on obtient un précipité de glucine tout à fait blanc; c'est cette glucine qui a servi aux préparations suivantes. Quoique exempte de fer et d'aluminium, elle se dissolvait dans l'acide chlorhydrique concentré avec une coloration vert-jaunâtre pâle.

II. *Préparation du glucinium métallique.* — Le produit obtenu en réduisant au rouge la glucine par le magnésium en poudre n'étant pas pur, on s'est servi du fluoglucinate de potassium $2KFl.GlFl^2$. Pour le préparer, on dissout la glucine dans l'acide fluorhydrique pur et, à la solution concentrée, on ajoute du fluorure de potassium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; on purifie le sel par cristallisations successives.

Le sel, bien desséché à 105° et pulvérisé, est mélangé avec une quantité équivalente de sodium, le mélange introduit dans un creuset d'acier qu'on chauffe pendant vingt-huit à vingt-neuf minutes au rouge dans un four Perrot. On reprend la masse par l'eau et on recueille après lessivage et lévigation, du glucinium pulvérulent pour la plus grande partie et cristallisé pour le reste en petites paillettes hexagonales. Le métal est accompagné de glucine dont on le débarrasse au moyen d'une liqueur de Thoulet amenée à la densité convenable.

III. *Du rôle de la glucine vis-à-vis des bases fortes et des acides faibles.* — La glucine peut, comme on voit, se dissoudre dans les lessives alcalines : il se fait alors des glucinates comparables aux zincates alcalins.

On fait digérer de la glucine fraîchement précipitée dans une lessive de potasse étendue, en évitant l'accès de l'acide carbonique de l'air, on filtre sur un entonnoir d'argent et la liqueur recueillie dans une capsule de nickel est évaporée à froid dans le vide desséché par l'acide sulfurique et la potasse. Au bout de quelques semaines, il s'était déposé une masse blanche soyeuse, qui a été essorée sur un entonnoir d'argent, puis lavée à l'alcool dans lequel elle est insoluble. Ce corps est un *glucinate de potassium*, soluble dans l'eau et dans les acides, très déliquescent et très avide d'acide carbonique, du reste, exempte de silice. A cause de l'altérabilité à l'air du produit, on n'a pu en faire l'analyse.

Une autre préparation a été faite en partant d'une solution alcoolique de potasse; on a dosé dans le produit semblable au précédent le rapport Gl : K qu'on a trouvé égal à 1 : 2,3 — 2,6. Le glucinate potassique est donc, sans doute, le sel normal $Gl(OK)^2$, l'excès de potasse provenant d'inclusions d'eau-mère.

La glucine étant un acide faible, aussi bien qu'une base assez faible, doit fournir avec les acides faibles des sels peu stables; c'est pourquoi ces sels ont été assez peu étudiés. Les auteurs se sont occupés de l'action sur la glucine des acides sulfureux et borique.

*Sulfites de glucinium.* — D'après M. Atterberg (*Bull.*, 2ᵉ s., t. 24, p. 358), la glucine fraîchement précipitée se dissout dans l'acide sulfureux, mais la solution évaporée dans le vide, ne fournit que des résidus amorphes. D'après les auteurs ces faits sont exacts; l'évaporation, à froid dans le vide desséché par l'acide sulfurique et la potasse, laisse une matière gommeuse dont la composition répond à la formule $2GlO.SO^2$. Ce sel se dissout dans l'alcool en laissant un léger résidu blanc; la liqueur filtrée, évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique et la potasse, a laissé une substance gommeuse peu consistante, de composition $4GlO.3SO^2$.

Si l'on prend une solution saturée d'anhydride sulfureux dans l'alcool absolu et qu'on y dissolve de la glucine pure, fraîchement précipitée, lavée à l'alcool, on obtient une liqueur qui, par évaporation dans le vide sec, a laissé un dépôt cristallisé en petites lamelles hexagonales, décomposables par l'eau. On a pu faire l'analyse complète de ce nouveau sel et montrer qu'il est constitué par le sulfite normal anhydre $GlSO^3$.

*Borates de glucinium.* — D'après les travaux antérieurs sur cette matière, il ne paraît pas y avoir d'affinité entre la glucine et l'acide borique. Les auteurs ont mélangé des solutions de chlorure de glucinium et de borax; le précipité blanc n'est pas de la glucine, mais un borate de glucinium, bien exempt de soude. Le même corps s'obtient par le borate de potassium. L'analyse complète conduit à la formule $5GlO.Bo^2O^3$.

En terminant les auteurs se sont préoccupés de la coloration vert jaunâtre que donne la glucine la plus pure avec l'acide chlorhydrique concentré; il y a là, sans doute, quelque impureté. La solution de glucine pure dans le carbonate d'ammonium, ne précipite cependant pas sur le moment, par le sulfure d'ammonium; mais si ce réactif est employé en excès, il se produit, au bout de quelques jours, un léger précipité noir. Si l'on sépare la liqueur par filtration, et qu'on la porte à l'ébullition, on obtient un carbonate de glucinium qui, par calcination, fournit une glucine absolument pure, ne colorant plus l'acide chlorhydrique concentré. Vu le faible poids atomique du glucinium, il est possible que cette impureté, négligée jusqu'à présent, ait faussé un peu les déterminations du poids atomique en question. Les auteurs se proposent de le mesurer à nouveau sur des produits absolument purs.

L. B.

**Action de l'acide sulfurique sur l'aluminium; A. DITTE** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 573). — La grande chaleur de formation de l'alumine hydratée (195$^{cal}$,8) rendait inexplicable ce fait que l'acide sulfurique étendu et froid paraît sans action sur l'aluminium. Mais ceci provient, comme le montrent ces recherches, de ce que le métal se recouvre d'une couche continue d'hydrogène qui supprime tout contact avec le liquide, ou tout au moins le rend très difficile.

En effet, une lame d'aluminium, placée dans une liqueur renfermant 2,5 0/0 d'acide sulfurique anhydre, ne s'attaque qu'au bout de quelques jours, son poli ayant disparu peu à peu; des bulles se dégagent alors sur les rugosités de la surface. Si on opère dans le vide, de fines bulles d'hydrogène s'échappent de tous les points de la lame.

Si on ajoute des traces d'un chlorure facilement réductible, comme le chlorure de platine, par exemple, on voit très rapidement l'hydrogène se dégager avec énergie sur les aspérités formées par le platine réduit.

Les chlorures dont le métal est soluble dans l'acide sulfurique, chlorures de fer, de zinc, ne produisent pas d'effet appréciable.

On observe qu'en présence de chlorure réductible, la réaction ne s'arrête pas à la formation de sulfate d'aluminium; mais il se forme un dépôt de sous-sulfate. Il en résulte que, dans le vide, ou en présence de chlorure de platine, l'aluminium se dissout dans une solution de sulfate d'alumine.

Bien plus, l'aluminium se dissout dans une solution acide ou neutre de sulfate de cuivre, et, dans ce cas encore, la réaction est accélérée par une trace d'un chlorure réductible. P. A.

**Action de l'acide azotique sur l'aluminium; A. DITTE** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 782). — L'aluminium est attaqué à froid par l'acide azotique étendu; mais cette attaque est gênée par la couche gazeuse formée, comme dans le cas de l'acide sulfurique. Aussi favorise-t-on encore la dissolution par le vide, par la chaleur, par l'addition d'une trace de chlorure de platine.

Les gaz qui se dégagent sont l'azote, le bioxyde d'azote. Il se forme en même temps de l'ammoniaque.

L'azotate d'aluminium formé peut dissoudre encore du métal pour donner un sous-sel. Il en résulte que l'aluminium se dissoudra dans un azotate métallique, après avoir précipité le métal.

P. A.

**Sur les hyposulfites** (III) ; **A. FOCK** et **K. KLÜSS** (*D. ch. G.*, t. **25**, p. 534). — *Hyposulfite manganeux.* — Les auteurs n'ont pu réussir à obtenir le sel $MnS^2O^3 + 5H^2O$ décrit par MM. Vortmann et Padberg (*Ibid.*, t. **22**, p. 2641 ; *Bull.*, 3ᵉ série, t. **3**, p. 350) ; la matière s'est spontanément décomposée en soufre et sulfite manganeux.

*Hyposulfite de cadmium* $CdS^2O^3 + 2H^2O$. — S'obtient en petits cristaux incolores légèrement jaunâtres, groupés en sphérolithes, lorsqu'on mélange molécules égales d'hyposulfite de strontium et de sulfate de cadmium, qu'on ajoute à la liqueur de l'alcool éthéré et qu'on abandonne le tout ; les cristaux s'engendrent au bout de quelques jours dans la couche huileuse qui s'est formée. MM. Vortmann et Padberg avaient obtenu le même sel en masses cristallines. Les cristaux ne sont pas efflorescents, mais ils se décomposent à froid à la longue, ou rapidement à chaud, en sulfure et sulfate de cadmium et anhydride sulfureux. Le sel cristallise en prismes clinorhombiques : $h^1 p = 101°10'$ ; $h^1 e^1 = 136°50'$. Faces : $h^1 p e^1 g^1$ ; clivage : $g^1$.

*Hyposulfite ammoniaco-potassique* $K.AzH^4S^2O^3$. — Une solution renfermant les deux sels simples fournit par cristallisation le sel double, anhydre, en petites tables brillantes dérivant d'un prisme clinorhombique $a : b : c = 2{,}3547 : 1 : 0{,}8521$ ; $\beta = 89°39'$. Faces, $p$ prédominante : $h^1 a^{1/3} o^{1/3} b^{1/2} d^{1/2}$ ; macles très fréquentes suivant $p$. Il ne paraît pas y avoir isomorphisme avec les sels simples.

Le sel double étant donc un produit défini, on a cherché à élucider sa formule de constitution par le procédé de M. Bunte (*D. ch. G.*, t. **7**, p. 646). On a chauffé au réfrigérant ascendant pendant quelques heures, molécules égales du sel en solution aqueuse et de bromure d'éthyle. On a ensuite évaporé à sec, repris par l'alcool bouillant, lequel a abandonné par refroidissement des aiguilles soyeuses d'*éthyl-hyposulfite de potassium* $C^2H^5.KS^2O^3$ identiques avec celles que fournirait l'hyposulfite de potassium traité de même. L'hyposulfite de potassium et d'éthyle forme des prismes clinorhombiques allongés suivant l'arête $p h^1$, compris sous les faces $h^1 a^1 o^1$ ; on a $h^1 a^1 = 133°52'$ ; $h^1 o^1 = 141°$ environ.

L'éthyl-hyposulfite de potassium étant $SO^2\!<\!{}^{SC^2H^5}_{OK}$, il résulte de l'expérience précédente que l'hyposulfite ammoniaco-potassique est $SO^2\!<\!{}^{SAzH^4}_{OK}$. L'auteur a cherché à faire l'hyposulfite double isomérique $SO^2<\substack{SK\\OAzH^4}$, en faisant bouillir avec du pentasulfure d'ammonium le sulfite $KS.O^2.OAzH^4$, suivant la méthode de M. Schwicker (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1733; *Bull.*, 3e série, t. **2**, p. 814). Mais on retombe ainsi sur le sel $AzH^4S.SO^2.OK$; l'autre isomère ne parait pas exister.

*Hyposulfite potassico-magnésien* $KS^2O^3.MgS^2O^3+6H^2O$. — Par évaporation à une douce chaleur d'une solution renfermant les deux sels simples, on obtient de gros cristaux inaltérables à l'air, déjà décrits par M. Rammelsberg. Prismes clinorhombiques : $a:b:c=2{,}0001:1:0{,}4744$; $\beta=72°29'$. Faces : $p\ h^1\ m\ e^1\ e^{1/3}\ a^{1/3}\ o^{1/3}$; clivage : $p$ parfait.

*Hyposulfite ammoniaco-magnésien* $(AzH^4)^2S^2O^3.MgS^2O^3+6H^2O$. —S'obtient par le même procédé que le précédent; gros prismes non déliquescents, contrairement à l'assertion de Kessler (*Pogg. Ann.*, t. **74**, p. 283). Prismes clinorhombiques : $a:b:c=0{,}6422:1:0{,}9232$; $\beta=74°26'$. Faces : $p\ h^1\ e^1\ e^{1/3}\ a^1\ o^1\ (d^1\ b^{1/5}\ g^1)$; clivage $a^1$. Ce sel est peut-être isomorphe avec le précédent. L. B.

**Sur l'hyposulfite de plomb; J. FOGH** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 522). — L'hyposulfite de plomb se prépare en mélangeant, en proportions convenables, des solutions d'acétate de plomb et d'hyposulfite de sodium.

Cette réaction dégage $4^{cal},3$ (sels solides) ou $2^{cal},9$ (sels dissous).

Chauffé à sec, ce sel se décompose en donnant du sulfure de plomb, du sulfate de plomb, du soufre et de l'acide sulfureux.

Chauffé au sein de l'eau, l'hyposulfite de plomb se dédouble nettement en sulfure et trithionate.

Le *trithionate de plomb* est peu soluble dans l'eau. Séché dans le vide, il est anhydre. Chauffé modérément à sec, il exhale une odeur de soufre; chauffé plus fortement, il noircit en dégageant du soufre et de l'acide sulfureux. Sa solution dans l'eau ne se décompose pas par l'ébullition. P. A.

**Sur les hyposulfites doubles de plomb et de sodium; J. FOGH** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 571). — L'hyposulfite de sodium dissout l'hyposulfite de plomb pour donner des sels doubles.

On ajoute à une dissolution *concentrée* d'hyposulfite de sodium de l'acétate de plomb, jusqu'à formation de précipité permanent. On traite la liqueur par l'alcool; il se forme deux couches dont la plus dense, traitée à nouveau par l'alcool absolu, se transforme en un corps solide d'apparence amorphe et d'une composition variable suivant les conditions de l'expérience. Les formules sont tantôt $S^2O^3Pb+4S^2O^3Na^2+15H^2O$, tantôt $18S^2O^3Pb+10S^2O^3Na^2+35H^2O$. Mais les données thermochimiques montrent que ce ne sont là que de simples mélanges.

Si on opère, au contraire, en solution étendue, on obtient, par l'alcool faible, un précipité blanc gélatineux qui se change peu à peu en paillettes cristallines. Celles-ci, séchées dans le vide, sont anhydres et répondent à la formule $S^2O^3Pb+2S^2O^3Na^2$. C'est le sel découvert par A. Lenz. C'est un véritable sel double, peut-être le seul qui existe. Sa chaleur de formation est égale à $5^{cal},3$.

P. A.

**Production artificielle de la boracite par voie humide; A. de GRAMONT** (*C. R.*, t. **111**, p. 43). — Ce minéral n'avait été reproduit jusqu'ici que par voie sèche, tandis que la nature l'offre toujours avec gypse, sel gemme, etc., au milieu de sédiments triasiques ou tertiaires provenant du dessèchement de lagunes ou étangs marins. L'auteur a réussi à se rapprocher des conditions naturelles de formation de la boracite; il a chauffé pendant trois jours à 275-280°, des tubes de verre très résistants contenant 1 partie de borax pour 2 parties de chlorure de magnésium avec un peu d'eau. On trouve les tubes remplis d'un borate de magnésium amorphe au milieu duquel se sont isolés de petits cristaux brillants de boracite, en tétraèdres, cubo-tétraèdres, tétraèdres pyramidés, agissant sur la lumière polarisée comme les cristaux naturels ou préparés par voie sèche. Leur densité est 2,89. Le rendement en boracite est de 7 0/0 du poids total des sels employés.

L. B.

**Recherches chimiques sur la météorite de Carcote** (Chili); **W. WILL** et **J. PINNOW** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 345). — Cette météorite, tombée en janvier 1889 à Carcote (3,800$^m$ d'altitude), se composait principalement de deux silicates, dont l'un est du péridot et l'autre un pyroxène riche en alumine et en alcalis. Le reste est formé de petits grains disséminés de fer chromé ou de sulfure de fer, et de veinules de fer nickélifère. On trouve aussi de petites quantités d'une variété noire de carbone en petits grains (diamant?), dont la dureté atteint au moins celle du corindon.

Nous croyons devoir renvoyer au mémoire original pour la description des procédés d'analyse, et pour les tableaux donnant les résultats de l'analyse de la météorite en bloc et de celles des deux silicates, ainsi que du fer chromé. L. B.

**Eucairite de la République Argentine; R. OTTO** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1039). — Ce séléniure cuproso-argentique avait été rencontré seulement en Suède; M. Hünicken vient de le retrouver avec calcite et divers minerais sulfurés à Villa-Argentina, province de Rioja, et à Arnango, dans les Andes de Famatina (République Argentine). Le minerai ressemble absolument à celui de Suède; son éclat est métallique, d'un blanc d'étain; sa dureté, très faible; sa densité, de 7,641 à 7,661. L'analyse a donné : argent, 42,7; cuivre, 25,5; sélénium, 31,5, ce qui correspond à la formule AgCuSe. L. B.

**Sur des sulfates de mercure provenant d'un four à Idria; G. SEYFRIEDSBERGER** (*Z. f. Kr.*, t. **17**, p. 433). — L'auteur a étudié des incrustations trouvées sur la paroi d'un four à mercure, aux mines d'Idria; on y reconnaissait deux substances : l'une, formée de cristaux mesurables, était constituée par du sulfate mercureux $Hg^2SO^4$; l'autre, indistinctement cristalline et plus récente, se composait du sulfate mercurique $HgSO^4$; elle était recouverte d'un enduit pulvérulent de sous-sulfate $3HgO,SO^3$ (turbith minéral).

Les cristaux de sulfate mercureux atteignaient rarement 3 millimètres; ils offraient la forme de prismes orthorhombiques avec les paramètres $a : b : c = 0,666 : 1 : 0,707$ et les faces $h^1\, g^1\, p\, m\, g^5\, e^1\, a^2\, a^1\, a^{3/2}\, b^{1/2}$; clivages *m*, *p* moins facile. L. B.

**Réactions entre les sels de cuivre et les cyanures métalliques; Raoul VARET** [*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 147; Voy. *Bull.*, (3), t. **2**, p. 21]. — *Action du bromure cuivrique sur le cyanure de mercure.* — Si on ajoute du bromure cuivrique par petites portions à une solution bouillante de cyanure de mercure, la liqueur noircit; il se dégage du cyanogène, et il se forme un précipité lilas ayant pour composition $2HgCy^2.Cu^2Cy^2.HgBr^2$.

Si on prolonge l'ébullition après la formation du précipité lilas, sa composition se modifie et on obtient le corps $8HgCy^2.4Cu^2Cy^2 3HgBr^2$. Finalement, par une ébullition avec un grand excès d'eau, ce composé perd du cyanure et du bromure de mercure et se transforme en cyanure cuivreux.

Si on verse dans une solution concentrée et bouillante de bromure cuivrique une solution faible de cyanure de mercure, il y a dégagement de cyanogène et formation de cyanure cuivreux.

*Action du chlorure cuivrique sur le cyanure de mercure.* — A chaud, l'action se passe comme avec le bromure, mais le précipité lilas correspondant est plus stable.

*Cyanure de mercure et sels halogènes cuivreux.* — Le cyanure de mercure et l'iodure cuivreux donnent à l'ébullition un précipité orangé $Cu^2Cy^2,HgI^2$. Le dérivé bromé correspondant est vert pâle. On n'a pas obtenu d'action avec le chlorure cuivreux.

*Cyanure d'argent et sels de cuivre.* — Le cyanure d'argent, en suspension dans une solution bouillante de chlorure cuivrique, donne lieu à un dégagement de cyanogène, et il se précipite un chlorocyanure d'argent et de cuivre, précipité vert, très altérable à la lumière.

Le *bromocyanure* est jaune vert.

*Cyanure de zinc.* — Ce sel donne lieu, avec les sels haloïdes ou oxygénés du cuivre, à une double décomposition, avec dégagement de cyanogène. P. A.

**Études de synthèse minéralogique; E. WEINSCHENK.** (*Z. f. Kr.*, t. **17**, p. 5). — *Production de sulfures par calcination des oxydes avec du soufre et du sel ammoniac.* — Wöhler (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **17**, p. 260) avait ainsi obtenu de petits cristaux de pyrite en partant de l'oxyde ferrique. L'auteur ayant reproduit cette expérience a vu qu'elle réussit très aisément; si l'on chauffe trop fort, on obtient de la magnétite en octaèdres et aussi des lamelles d'oligiste dans les fentes du creuset.

Si l'on remplace l'oxyde ferrique par d'autres oxydes, on a, dans certains cas, des sulfures bien cristallisés. Ainsi, l'oxyde cuivrique fournit du sulfure cuivreux en petits octaèdres réguliers, cubo-octaèdres, appartenant à la variété bien connue, dimorphe de la chalcosine. De même, l'oxyde de plomb se transforme en galène, sous forme de jolis cubes ou cubo-octaèdres. L'oxyde de cobalt donne de très petits cristaux octaédriques, blanc d'argent, d'un sulfure qui n'a pu être analysé. Les oxydes de nickel, manganèse, zinc, argent, ne donnent aucun produit cristallin.

*Production des minéraux du groupe de l'apatite par voie humide.* — Debray (*C. R.*, t. **52**, p. 43) avait réussi à obtenir des cristaux d'apatite en chauffant à 250° du phosphate bicalcique avec une solution de chlorure de sodium.

L'auteur a observé que la présence de sels ammoniacaux dans le mélange facilite la réaction. Ainsi, si l'on chauffe, à 150-180° seulement, un tube scellé renfermant une solution de chlorure de calcium, de phosphate d'ammonium et d'un excès de chlorure d'ammonium, on voit se former au bout de quelques heures de l'apatite en prismes hexagonaux bipyramidés, ou quelquefois basés, très nets, groupés en étoiles.

On obtient de même, en cristaux encore plus beaux, le chlorophosphate de strontium; le sel de baryum correspondant s'isole en petits prismes mal formés; quant au sel de plomb (pyromorphite), il ne cristallise pas dans ces conditions. Le chlorure de magnésium fournit dans les mêmes circonstances des sphérolites d'un phosphate hydraté $Mg^3(PO^4)^2 + 4H^2O$, signalé par Debray; de même pour le chlorure de manganèse, qui donne le sel correspondant en assez gros cristaux clinorhombiques roses. Quant au chlorure ferreux, il donne quelques cristaux bien formés, en prismes hexagonaux, d'une apatite à base de fer $Fe^5Cl(PO^4)^3$.

On se procure par la même méthode les chloro-arséniates de calcium, de baryum et de plomb (mimétèse) sous la forme de l'apatite; le chlorure de strontium fournit des cristaux clinorhombiques, exempts de chlore, sans doute un arséniate hydraté de strontium.

Les chlorures de calcium et de baryum, chauffés de même avec du vanadate d'ammonium et du sel ammoniac en solution, donnent un mélange de cristaux hexagonaux et clinorhombiques; avec le strontium, on n'obtient que ces derniers, et avec le plomb, on n'a pas de vanadinite cristallisée.

L'auteur a fait aussi des expériences sur le même sujet en agissant par voie de diffusion sous pression. Il employait le dispositif recommandé par Becquerel (*C. R.*, t. **44**, p. 938). En faisant réagir ainsi le chlorure de calcium sur le phosphate d'ammonium, il a vu se former exclusivement des cristaux clinorhombiques, assez gros et très nets, sans doute d'un phosphate tricalcique hydraté, mais pas d'apatite. Les chlorures de baryum et de strontium fournissent au contraire les apatites correspondantes, en petits cristaux moins bien formés que par le procédé précédent. Les sels de plomb fournissent des aiguilles hexagonales bien nettes de pyromorphite, et avec l'arséniate ou le vanadate d'ammonium, de la mimétèse ou de la vanadinite. Enfin, avec les sels ferreux, le phosphate d'ammonium donne des cristaux incolores, bien nets de vivianite.

*Action des métaux sur les solutions ammoniacales des sels cuivriques.* — A une solution renfermant 1 mol. de sulfate de cuivre, on ajoute un peu moins de 2 mol. d'ammoniaque, et un excès de fil de fer. A froid, il ne se fait pas de réaction ; mais si l'on chauffe le mélange pendant six heures à 150°, on trouve que tout le cuivre est précipité sous forme dendritique, parfois en cristaux isolés, tandis que la plus grande partie du fer se dépose à l'état d'hydrate ferrique amorphe ou très indistinctement cristallisé, et un peu de celui-ci s'isole sous forme de très petits octaèdres, de magnétite. Si l'on répète la même expérience en diminuant la dose de fer employée, il se fait, en outre, de l'oxyde cuivreux (cuprite) en petits octaèdres, dodécaèdres ou cubes, pseudomorphosant les fils de fer. Enfin, si le sulfate de cuivre est en assez grand excès par rapport au fer, il est ramené à l'état d'un sous-sulfate cristallisé en petits prismes clinorhombiques vert foncé, très dichroïques, qu'accompagne un autre sous-sulfate en incrustations amorphes vert pâle. D'après l'analyse, l'auteur rapporte les cristaux à l'*arnimite* $3CuO.2H^2O.2SO^3 + 3H^2O$.

Si l'on fait agir de même le zinc, au lieu du fer, sur le sulfate de cuivre en solution ammoniacale, on voit se former de l'*hydrate zincique* $Zn(OH)^2$ en minces lamelles hexagonales isomorphes avec la brucite $Mg(OH)^2$ et la pyrochroïte $Mn(OH)^2$.

*Production des sulfures par la décomposition des sulfo-cyanates en solution aqueuse.* — Après avoir passé en revue les travaux classiques dans lesquels on a cherché à reproduire des sulfures cristallisés par voie humide sous pression, en remplissant d'hydrogène sulfuré l'atmosphère des tubes scellés, l'auteur recommande comme satisfaisante la disposition suivante : à la solution métallique acidulée, on ajoute du sulfocyanate d'ammonium que l'eau surchauffée transforme en anhydride carbonique, acide sulfhydrique et ammoniaque (sans doute après modification préalable à l'état de sulfo-urée) :

$$AzH^4SCAz + 2H^2O = H^2S + CO^2 + 2AzH^3.$$

Il convient d'opérer dans des tubes très résistants, qu'on chauffe à 230-250° pendant six heures, d'aciduler par un léger excès d'acide acétique et d'employer environ deux fois plus de sulfocyanate qu'il n'en faut pour donner l'acide sulfhydrique capable de précipiter tout le sulfure métallique.

Les produits obtenus ont été purifiés par des lavages à l'eau bouillante, au sulfure de carbone, à la soude caustique, à l'alcool, et finalement séchés à l'étuve ; l'analyse a été faite en général par calcination dans l'hydrogène et pesée du résidu.

L'acétate de plomb fournit ainsi la galène en petits cristaux par nets, cubes, cubo-octaèdres, etc., offrant les caractères habituels; aussi en très fins cristallites étoilés, dérivant de la macle de deux octaèdres suivant $a^1$.

L'acétate d'argent précipite du sulfure $Ag^2S$, amorphe pour la plupart, et dont une portion cristallise en aiguilles semblables à l'acanthite, variété de l'argyrose, rarement en octaèdres bien formés.

Les sels de cuivre fournissent des lamelles hexagonales, d'un bleu d'acier, très brillantes, un peu transparentes lorsqu'elles sont très minces, et laissant alors passer une lumière verte; ce produit est du sulfure cuivrique CuS identique avec la covelline naturelle.

On obtient de même de beaux cristaux rhomboédriques de cinabre, lorsqu'on part du chlorure mercurique. Il se fait en même temps une poudre noire que l'auteur, d'après l'examen à de forts grossissements, rapporte encore au cinabre et non à une variété dimorphe de sulfure mercurique. Cette observation s'étend au sulfure noir précipité ordinaire, ainsi qu'à certains échantillons naturels rapportés à la métacinnabarite.

Les solutions de chlorure cuivreux précipitent du sulfure cuivreux en poudre noire, un peu cristalline; quant au chlorure mercureux, il fournit à la fois du mercure, un peu de cinabre cristallisé et des aiguilles gris de plomb, ressemblant à l'acanthite, et que l'auteur pense être du sulfure mercureux.

L'émétique, additionné d'acide tartrique, donne de longues aiguilles de stibine, offrant les caractères habituels, tandis que l'anhydride arsénieux en solution chlorhydrique laisse cristalliser des prismes assez développés d'orpiment.

Une solution de chlorure ammoniaco-ferreux, bien exempte de chlorure ferrique, permet d'obtenir de petites tables hexagonales ressemblant beaucoup à la pyrrhotine naturelle, mais cependant constituées par du sulfure ferreux pur; ce corps doit être rapporté à la troïlite, minéral qui n'est connu que dans les météorites.

En partant du sulfate de nickel, on obtient du sulfure de nickel NiS en petites aiguilles, souvent groupées en houppes à éclat métallique jaune d'or, identiques avec la millérite. Le chlorure cobalteux donne de même des aiguilles blanc d'étain, ressemblant beaucoup aux précédentes et formées par le sulfure CoS (syépoorite).

Avec le sulfate manganeux, on obtient l'alabandine en octaèdres ou cubo-octaèdres très brillants, vert foncé par transparence, à poussière verte. Les cristaux de sulfure s'altèrent rapidement au contact de leur eau-mère en se transformant en une masse amorphe vert sale; il convient donc d'ouvrir les tubes aussitôt après refroidissement, de laver et de sécher les cristaux.

On n'obtient pas de sulfure cristallin en partant des sels de zinc ou de cadmium; on ne réussit pas davantage, lorsqu'on opère sur un mélange de sels de cuivre et de fer, à préparer un produit cristallin homogène qui devrait être de la chalcopyrite.

Il est à remarquer que dans les expériences qui précèdent on a toujours obtenu le sulfure correspondant au sel d'où l'on était parti; en particulier on n'a pas obtenu de bisulfures, tels que la pyrite. L'auteur doute que cette espèce ait jamais été réellement reproduite par voie humide.

Enfin, il signale le résultat de deux expériences faites suivant la méthode de M. Bourgeois (*Bull.*, 2e série, t. **47**, p. 81). En chauffant à 160-180° une solution de sulfate manganeux avec de l'urée, il a vu se produire de petits rhomboèdres et sphérolites de diallogite $MnCO^3$.

D'autre part, en faisant réagir de même l'urée sur le sulfate d'aluminium, il a obtenu la plupart du temps une alumine hydratée fibreuse, attaquable à la longue par l'acide sulfurique concentré, peut-être du diaspore. Dans deux essais, il s'était déposé de très petites lamelles hexagonales de corindon. L. B.

**Action, par la voie sèche, des différents arséniates de potassium et de sodium sur les oxydes de la série magnésienne; C. LEFÈVRE** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 405). — La *magnésie* anhydre ou carbonatée, dissoute à basse température dans du méta-arséniate de potassium en fusion, donne des cristaux de *pyro-arséniate* $3As^2O^5.4MgO.2K^2O$. A une température plus élevée et en ajoutant la magnésie jusqu'à saturation, on obtient l'*ortho-arséniate* $AsO^4MgK$. Le même produit se forme en présence du chlorure de potassium, tant que la proportion du chlorure est inférieure à 85 0/0 du mélange. Le pyro- et l'orthoarséniate de potassium donnent également le sel $AsO^4MgK$.

Les sels correspondants de *sodium* se forment dans des conditions analogues, le *pyro-arséniate* à basse température, l'*ortho-arséniate* à une température plus haute.

Le méta-arséniate de potassium donne avec l'*oxyde de zinc* non en excès le *pyro-arséniate* $As^2O^7Zn^2$. L'addition de chlorure de potassium donne toujours l'*ortho-arséniate* $AsO^4ZnK$, qu'on obtient également en partant de l'ortho-arséniate ou du pyro-arséniate de potassium.

Les sels correspondants de *sodium* se préparent de la même manière.

Avec les oxydes ou le carbonate de *manganèse*, le méta-arséniate de potassium donne le *pyro-arséniate* $As^2O^7Mn^2$, comme avec le zinc. En employant l'oxyde jusqu'à saturation, on obtient $AsO^4MnK$, que l'on soit parti du méta, du pyro ou de l'ortho-arséniate.

Les sels de sodium correspondants ont pour formule

$$3As^2O^5.2MnO.4Na^2O \quad \text{et} \quad As^2O^5.MnO.2Na^2O.$$

Avec l'oxyde de *cadmium*, on obtient les sels $As^2O^5.2CdO$, $As^2O^5.2CdO.K^2O$, $3As^2O^5.2CdO.4Na^2O$ et $As^2O^5.CdO.2Na^2O$.

Le *nickel* donne différents *ortho-arséniates* suivant les proportions : $5As^2O^5.12NiO.3K^2O$, $As^2O^5.2NiOK^2O$ ou $AsO^4NiK$.

Avec les sels de sodium, on a soit des pyro, soit des ortho-arséniates.

Le *cobalt* donne soit le pyro-arséniate $As^2O^5.2CoO$, soit l'ortho-arséniate $AsO^4CoK$. Les trois arséniates de potassium, additionnés de chlorure alcalin, donnent toujours ce dernier produit.

Avec le méta-arséniate de sodium, on obtient le pyro-arséniate $4CoO.2Na^2O.3As^2O^5$ ; en présence de chlorure alcalin, on obtient, outre ce produit, l'arséniate $CoO.2Na^2O.As^2O^5$, qui se forme seul avec le pyro et l'ortho-arséniate de sodium. P. A.

**Sur la préparation du bioxyde d'iridium ; G. GEISENHEIMER** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 855). — On chauffe pendant deux heures au creuset de platine l'iridate de potassium $IrO^3.4K^2O.2H^2O$ (Vauquelin, Debray) avec quinze fois son poids d'un mélange en proportions équimoléculaires de chlorure et de bromure de potassium. Les prismes qui composaient l'iridate se sont transformés en fines aiguilles à reflet mordoré. On reprend par l'eau, on lave le résidu à l'eau régale ; le produit obtenu est du bioxyde d'iridium qui cristallise. Chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène sec, il a donné une quantité d'eau telle que sa composition est représentée par la formule $IrO^2$.

Le même composé s'obtient à l'état amorphe en chauffant l'iridium métallique au rouge vif à l'air ou dans un courant d'oxygène.

Cette combinaison étant stable et bien définie, l'iridium pourra, en analyse, être pesé sous cet état.

Ce bioxyde étant inattaquable par voie humide, on a cherché à préparer son hydrate. Celui-ci peut être obtenu soit en faisant bouillir pendant plusieurs heures l'iridate de potassium dans une solution à 30 0/0 de chlorure d'ammonium, soit en précipitant à froid ou à chaud par un excès de chlorhydrate d'ammoniaque la solution d'iridate basique bleue qu'on obtient dans la préparation de l'iridate de Debray, soit enfin, et c'est là le meilleur procédé, en chauffant au rouge pendant deux heures, au creuset d'or, 3 grammes d'iridium avec 10 grammes de soude caustique et 3 grammes d'azotate de sodium. On reprend par l'eau bouillante ; l'iridate sodique, fort instable, se décompose avec dégagement d'oxygène, et on obtient un précipité d'hydrate d'oxyde très pur qu'on lave avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque.

Cet hydrate peut être séché à 100°. Il est attaquable par les acides étendus, même l'acide acétique. P. A.

**Sur les chlorures doubles d'iridium et de phosphore; G. GEISENHEIMER** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1004). — Nous ne pouvons que mentionner ce mémoire, où sont décrits un grand nombre de chlorures doubles d'iridium et de phosphore, ainsi que l'acide $Ir^2Cl^6.3PhH^3O^3.3PhO^4H^3$ et ses sels. P. A.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Densité de vapeur et point de fusion de l'iodure de cyanogène; K. SEUBERT et W. POLLARD** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1062). — L'iodure de cyanogène a été préparé en mélangeant intimement parties égales d'iode et de cyanure mercurique pulvérisés et bien secs, en présence de perles de verre, pour rendre la masse plus poreuse, et introduisant aussitôt le tout dans un gros tube à essai qu'on remplit à moitié et qu'on ferme au moyen d'un bouchon traversé par un tube desséchant. On expose le tube au soleil pendant deux ou trois jours, puis on chauffe doucement au bain-marie la partie inférieure du tube renfermant le mélange. Il se fait aussitôt, dans la partie supérieure, un beau sublimé d'iodure de cyanogène en aiguilles feutrées. Pour éviter la présence d'une trace d'iode libre dans le produit, on le fait passer dans un autre tube et on le sublime de nouveau ; on a ainsi une matière absolument pure. L'analyse en a été faite en traitant un poids donné de substance par une solution sulfurique d'iodure de potassium, et dosant l'iode mis en liberté. On a

$$CAzI + HI = I^2 + HCAz.$$

La densité de vapeur prise par la méthode V. Meyer à 183° et 250° a fourni des nombres très voisins de la densité théorique. Il y a, du reste, dissociation partielle, comme l'indique la formation de vapeurs d'iode; mais la densité trouvée n'est pas affectée, car on a $2CyI = Cy^2 + I^2$, sans changement de volume.

L'iodure de cyanogène, sous la pression atmosphérique, se volatilise, comme on sait, sans passer par l'état liquide. En opérant dans un petit tube scellé, on voit la fusion se produire à 146°,5; la solidification a lieu à 142°,5. L. B.

**Sur quelques composés sulfocyaniques et séléniocyaniques; L. HAGELBERG** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1083). — Ce travail est consacré à la description de sulfo- et séléniocyanates de la série éthylénique $C^nH^{2n}(SCAz)^2$. On ne connaissait que le sulfocyanate d'éthylène découvert par MM. Buff (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **100**, p. 229) et Sonnenschein (*Journ. prakt. Ch.*, t. **65**, p. 257) et celui de méthylène découvert par Mlle Lermontoff (*D. ch. G.*, t. **7**, p. 1282; *Bull.*, 2e s., t. **22**, p. 503). On s'occupera surtout ici des dérivés de deux propylènes, le triméthylène et le propylène vrai.

*Sulfocyanate de triméthylène* $AzCS.CH^2.CH^2.CH^2.SCAz$. — On fait bouillir pendant quelques heures au réfrigérant ascendant 1 molécule de bromure de triméthylène avec 2 molécules de sulfocyanate de potassium, le tout en solution alcoolique; lorsqu'il ne se dépose plus de bromure de potassium, on fait passer dans la masse un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'alcool et le $C^3H^6Br^2$ non attaqué et dissout les sels de potassium. Une huile lourde et brune se rassemble au fond du vase; placée dans un mélange réfrigérant, elle se prend en une masse cristalline. On essore à la trompe, on lave avec un peu d'alcool méthylique et on sèche sur l'acide sulfurique. Le sulfocyanate triméthylénique ainsi obtenu cristallise en lamelles incolores, fusibles à 23°, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. On ne peut le distiller sans décomposition. Il excite l'éternuement et irrite vivement la peau. Sa solution, bouillie avec une lessive de potasse, donne du sulfocyanate de potassium.

*Sulfure de triméthylène.*— Lorsque à 1 molécule de sulfocyanate de $C^3H^6$ on ajoute 2 molécules de potasse en solution alcoolique à 25 0/0 fraîchement préparée, on voit le tout se prendre en une masse alcaline, à odeur ammoniacale désagréable; si l'on filtre, il reste sur le filtre une poudre jaunâtre, tandis que la liqueur filtrée renferme du cyanure de potassium. On lave la poudre à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis on la fait recristalliser ; on la lave encore, on fait cristalliser de nouveau jusqu'à ce qu'elle soit bien blanche. Sa composition est exprimée par la formule $C^3H^6S^2$; c'est soit un *bisulfure de triméthylène* $C^3H^6{<}\begin{matrix}S\\|\\S\end{matrix}$, soit un *tétrasulfure de biméthylène* $C^3H^6{<}\begin{matrix}S-S\\S-S\end{matrix}{>}C^3H^6$. La substance forme une poudre cristalline blanche, très brillante, fusible à 71°, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans la benzine, le cumène, la nitrobenzine et aussi dans une lessive de potasse chaude. Ce corps ne peut être distillé; il brûle avec la flamme bleue du soufre. Il s'engendre d'après la réaction suivante :

$$C^3H^6(SCy)^2 + 2KHO = C^3H^6S^2 + KCy + KCyO + H^2O.$$

à la façon du sulfocyanate d'éthyle, qui, d'après M. Brünning (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **104**, p. 198), fournit avec la potasse du bisulfure d'éthyle.

L'auteur s'est assuré que le sulfocyanate d'éthylène réagit de la même manière avec la potasse alcoolique, en s'échauffant vivement et donnant un corps $C^2H^4S^2$ ou $C^4H^8S^4$ identique avec le tétrasulfure de biéthylène de M. Fasbender (*D. ch. G*, t. **20**, p. 79 et 461). — Le bisulfure de triméthylène est aisément attaqué par l'acide nitrique, même étendu à chaud; il se fait de l'acide sulfurique et sans doute de l'*acide triméthylène-disulfonique*. Le bisulfure se dissout aussi dans l'acide sulfurique; si l'on ajoute du zinc, on sent une forte odeur de mercaptan, les vapeurs jaunissent le papier à l'acétate de plomb ; il se fait du

*Sulfhydrate de triméthylène* $HS.CH^2.CH^2.CH^2SH$. — On chauffe au bain-marie le sulfocyanate avec du zinc et de l'acide chlorhydrique, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne une huile combustible, à forte odeur de mercaptan. Celle-ci a été identifiée avec le mercaptan triméthylénique, préparé directement.

Pour cela, on ajoute à 1 molécule de bromure de triméthylène 2 molécules de sulfhydrate de potassium en solution alcoolique récente à 14 0/0. Le mélange s'échauffe fortement de lui-même; lorsque la réaction est calmée, on termine au bain-marie, on distille dans un courant de vapeur d'eau, on agite le liquide distillé avec de l'éther et on évapore la solution éthérée. On recueille ainsi une huile lourde, très limpide, d'une odeur épouvantable, brûlant avec une flamme bleuâtre, bouillant sans décomposition à 169°, distillant du reste avec la vapeur d'eau à 100°. Sa solution alcoolique donne avec les sels de plomb un précipité jaune; avec ceux de cuivre, un précipité vert; avec le chlorure mercurique, un précipité blanc. Le corps mis en contact avec l'oxyde jaune de mercure s'échauffe vivement en donnant une masse grise. Dans la dessiccation, il s'altère à la longue en donnant de l'anhydride sulfureux. La solution éthérée de mercaptan dépose par évaporation des flocons blancs de bisulfure de triméthylène; le même phénomène a lieu lorsqu'on l'oxyde par l'acide azotique ou le brome.

L'auteur a cherché à obtenir le bromure-sulfocyanate de triméthylène par la réaction :

$$C^3H^6Br^2 + KSCy = C^3H^6Br.SCy + KBr.$$

On a dissous 40 grammes de $C^3H^6Br^2$ dans 100 centimètres cubes d'alcool; à la solution chauffée au bain-marie, avec réfrigérant ascendant, on a ajouté progressivement 19$^{gr}$,2 de sulfocyanate de potassium en solution aqueuse. Il se dépose du bromure de potassium, mais la matière prend une réaction acide; par un courant de vapeur d'eau, on recueille dans la cornue du sulfocyanate de triméthylène $C^3H^6(SCy)^2$, tandis qu'il distille un mélange de $C^3H^6Br^2$ et d'essence de moutarde ; car le bromure-sulfocyanate engendré tout d'abord perd aisément, comme c'est le cas pour les monobromhydrines de glycols, 1 molécule d'acide bromhydrique en donnant du sulfocyanate d'allyle :

$$C^3H^6BrSCy = C^3H^5SCy + HBr.$$

*Sulfocyanate de propylène* $CH^3.CHSCAz.CH^2SCAz$. — On chauffe pendant vingt heures au bain-marie, avec réfrigérant ascendant, 1 molécule de bromure de propylène avec 2 molécules de sulfocyanate de potassium dissous dans l'alcool absolu.

On distille alors l'alcool, on reprend par l'eau pour dissoudre le bromure de potassium et on rassemble en agitant avec de l'éther. La solution éthérée laisse par évaporation une huile brune, non distillable sans décomposition, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la nitrobenzine. Bouillie avec une lessive de potasse, elle fournit du sulfocyanate de potassium.

*Sulfure de propylène.* — La potasse alcoolique réagit sur le composé précédent absolument comme sur son isomère ; la masse s'échauffe, et le produit, repris par l'eau, dépose un précipité blanc cristallin, soluble dans l'éther, la benzine, le bromure d'amylène, l'acide acétique cristallisable, fondant presque à la température ordinaire en une huile brune, brûlant avec une flamme bleuâtre. Vu l'extrême fusibilité de la substance, on n'a pu en faire l'analyse.

C'est sans doute un corps de formule $C^3H^6S^2$, *bisulfure de propylène* ou *tétrasulfure de bipropylène.*

Par l'action de l'acide nitrique, le sulfocyanate de propylène fournit de l'acide sulfurique et un *acide propylène-disulfonique.*

*Sulfhydrate de propylène* $CH^3.CHSH.CH^2SH$. — S'obtient comme son isomère en réduisant le sulfocyanate par le zinc et l'acide chlorhydrique. Il est préférable de le préparer directement, en partant de 1 molécule de bromure de propylène qu'on chauffe, au bain-marie avec réfrigérant ascendant, avec 2 molécules de sulfhydrate de potassium en solution à 14 0/0 dans l'alcool absolu; la réaction est très vive; on cesse de chauffer aussitôt qu'elle est commencée; on chauffe de nouveau pour terminer. On finit la préparation comme dans le cas du corps isomérique (Voir plus haut), auquel le sulfhydrate de propylène ressemble singulièrement, sauf qu'il distille à 152° dans un courant d'anhydride carbonique, et est difficilement entraîné par la vapeur d'eau bouillante. S'altère par l'ébullition à l'air en donnant du bisulfure de propylène. Avec les composés des métaux lourds, même réactions que pour son isomère.

*Action du sulfocyanate de potassium sur les bromures d'isobutylène et d'amylène.* — On n'obtient pas ainsi les sulfocyanates cherchés, mais une poudre jaune qui est un mélange d'acides persulfocyanique $C^2Az^2S^3H^2$ et bisulfocyanique $C^2Az^2S^2H^2$. L'auteur a cherché alors à obtenir le sulfocyanate d'isobutylène en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur le mercaptan correspondant. Il a réussi à obtenir un peu de ce corps, le *sulfhydrate d'isobutylène* $(CH^3)^2CSH.CH^2SH$, mais avec un très faible rendement, en procédant comme pour les composés propyléniques correspondants (Voir plus haut); on remarque lors de la préparation un violent dégagement gazeux, qui sera expliqué plus loin. On recueille une huile lourde, entraînable par la vapeur d'eau, ayant les mêmes propriétés que ses homologues inférieurs.

Quant au gaz inflammable qui se dégage par torrents à l'extrémité du réfrigérant ascendant, c'est un mélange d'acide sulfhydrique et d'un crotonylène $C^4H^6$, suivant l'équation

$$C^4H^8Br^2 + 2KHS = C^4H^6 + 2H^2S + 2KBr.$$

Le carbure est absorbé par le brome avec un vif dégagement de chaleur; aussi faut-il refroidir. Il se fait une huile qu'on débarrasse du brome en excès par le bisulfite de sodium; on distille et on obtient, passant à 150°, une huile limpide, qui est un *dibromobutylène.*

On a cherché ensuite à préparer le sulfocyanate d'isobutylène en réduisant le chlorure isobutylène-disulfonique; on a d'abord préparé comme il suit *l'acide isobutylène-disulfonique* $(CH^3)^2CSO^3H.CH^2SO^3H$. On chauffe à feu nu, au réfrigérant ascendant, 1 molécule de bromure d'isobutylène avec 2 molécules de sulfite de sodium en solution aqueuse saturée; au bout de quelques heures, tout le bromure s'est dissous. On évapore alors au bain-marie avec un excès d'acide chlorhydrique, jusqu'à consistance pâteuse, et on épuise le résidu par l'alcool; on évapore encore l'extrait alcoolique, on reprend par l'eau le résidu sirupeux, on neutralise par le carbonate de baryum, on filtre, on évapore encore la liqueur filtrée, on fait recristalliser le résidu dans l'alcool et on a ainsi des croûtes cristallines du disulfonate de baryum $C^4H^8(SO^3)^2Ba$. Par l'acide sulfurique, on retire à l'état de pureté l'acide cherché, qui forme un sirop incristallisable. Si l'on chauffe le sel disodique de celui-ci (1 mol.) avec 2 molécules de chlorure phosphorique, en opérant dans une cornue à col redressé, on a une masse renfermant le chlorure $C^4H^8(SO^2Cl)^2$ ; celui-ci, chauffé avec un mélange de zinc et d'acide sulfurique, laisse passer à la distillation des gouttes huileuses du mercaptan cherché ; mais le rendement est faible.

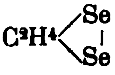
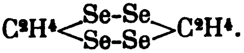
*Séléniocyanate de triméthylène* $AzCSe.CH^2.CH^2.CH^2SeCAz$. — On fait bouillir pendant une heure 1 molécule de bromure de triméthylène avec 2 molécules de séléniocyanate de potassium dissous dans l'alcool absolu; par l'addition d'eau, on précipite une huile lourde, aisément congelable. En la rassemblant par l'éther et évaporant celui-ci, on a de beaux cubes ou aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, fusibles à 51°, possédant une odeur désagréable. Le corps se dissout dans l'acide azotique à chaud, en fournissant des vapeurs rutilantes, la solution se décompose par la concentration en déposant du sélénium.

Avec la potasse alcoolique, on a, en reprenant par l'eau, lavant complètement le précipité à l'alcool, puis à l'éther, un composé très stable, fusible à 54°,5, insoluble dans l'éther, soluble dans la benzine, l'acide acétique, l'alcool bouillant, extrêmement soluble dans l'iodure d'éthyle et dans le bromure d'éthylène. C'est un *bisséléniure de triméthylène* $(CH^2)^3Se^2$, ou son polymère double.

*Séléniocyanate de propylène* $CH^3.CHSeCAz.CH^2SeCAz$. — On procède pour le bromure de propylène comme pour le composé isomérique. On extrait par l'éther des houppes d'aiguilles légèrement colorées en rose par un peu de sélénium, très altérables, avec dépôt de sélénium, par l'exposition à l'air, par l'ébullition avec l'eau ou l'alcool, par la lumière solaire, avec dépôt de sélénium. Le mieux est de faire recristalliser par évaporation dans l'obscurité d'une solution dans l'alcool méthylique; on a ainsi des fibres cristallines incolores fusibles à 66°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acide acétique, la benzine, l'acétone. Odeur désagréable et sternutatoire. Par la potasse alcoolique, dépôt d'une poudre blanche cristalline que l'eau décompose en mettant en liberté du sélénium.

*Action du séléniocyanate de potassium sur le bromure d'isobutylène.*— On opère au bain-marie en liqueur alcoolique; après évaporation, on filtre pour séparer le bromure de potassium; la liqueur dépose par refroidissement des aiguilles rouge-rubis groupées en sphérolites, qu'on fait recristalliser dans l'alcool. Ce corps, insoluble dans l'éther, combustible avec une flamme de sélénium, n'est pas l'éther cherché, mais s'est montré identique avec le persélénocyanate de potasssium $KC^3Az^3Se^4 + H^2O$, obtenu par M. Verneuil (*Bull.*, 2ᵉ série, t. **41**, p. 18) en faisant réagir l'iode sur le séléniocyanate de potassium.

*Séléniocyanate d'éthylène* $C^2H^4(SeCAz)^2$. — A été obtenu par M. Proskauer (*D. ch. G.*, t. **7**, p. 1281), par la réaction du bromure d'éthylène sur le séléniocyanate de potassium. Aiguilles groupées en étoiles, fusibles à 138° (Proskauer dit 128°), peu solubles dans l'éther. La potasse alcoolique agit sur ce corps absolument comme sur les sulfocyanates de propylènes; il se fait du cyanure et du cyanate de potassium. La masse épuisée par l'eau laisse une poudre jaunâtre à odeur désagréable; celle-ci, recristallisée dans le bromure d'éthylène, perd sa couleur et son odeur et montre le point de fusion de 130°,5.

Ce corps est insoluble dans l'alcool et l'éther, mais il se liquéfie en une huile au contact de ces liquides. Il est peu soluble dans la benzine ou l'acide acétique; il brûle avec une flamme de sélénium. Ce corps est le *biséléniure d'éthylène*  $C^2H^4\begin{smallmatrix}\diagup Se\\ \mid\\ \diagdown Se\end{smallmatrix}$ ou le *tétraséléniure de biéthylène*  $C^2H^4<\begin{smallmatrix}Se-Se\\ Se-Se\end{smallmatrix}>C^2H^4$. L. B.

**Sur l'acide carbonylferrocyanhydrique et quelques carbonylferrocyanures; J.-A. MULLER** (*Ann. Chim. Phys.*, 6ᵉ série, t. **17**, p. 93). — L'auteur a publié une première note (*C. R.*, t. **104**, p. 992; *Bull.*, 2ᵉ série, t. **47**, p. 955) consacrée notamment à la description d'un nouveau sel, le carbonylferrocyanure de potassium $K^3Fe(CO)(CAz)^5$. Dans le présent mémoire, il fait remarquer d'abord que, toutes les fois que la présence de l'acétate de potassium n'est pas nuisible, on peut modifier comme il suit la préparation du carbonylferrocyanure de potassium.

Le sel ferrique violet brut (renfermant encore du bleu de Prusse) est traité à chaud par du carbonate de potassium pur; la solution filtrée et froide est légèrement acidulée par l'acide acétique, puis additionnée d'un excès d'acétate de plomb; après un repos d'un jour, on filtre. La solution filtrée, qui est alors complètement débarrassée de ferrocyanure, est additionnée d'un léger excès de carbonate de potassium; le mélange est porté à l'ébullition, puis filtré. Enfin, on se débarrasse des dernières traces de plomb en traitant par l'hydrogène sulfuré le liquide froid et légèrement acidulé par l'acide acétique; on sépare le sulfure de plomb formé et on élimine l'excès de $H^2S$ en faisant bouillir la solution dans le vide à la température ordinaire.

*Acide carbonylferrocyanhydrique* $H^3FeCOCy^5$. — La solution de sel potassique ainsi préparée, renfermant de l'acétate de potassium et de l'acide acétique, est précipitée par un excès de sulfate de cuivre; le précipité, parfaitement lavé à l'eau chaude, est mis en suspension dans l'eau et traité par un courant d'acide sulfhydrique en excès. Après un jour de repos, on filtre. La solution incolore est évaporée sous une cloche, à l'abri de la lumière, en présence d'une grande masse de potasse solide. Il reste des cristaux foliacés, sensiblement incolores, de saveur acide, avec arrière-goût astringent; la substance rougit le tournesol et décompose les solutions de carbonates alcalins. Soumise à l'ébullition, la solution d'acide carbonylferrocyanhydrique se décompose en dégageant de l'acide cyanhydrique et déposant un précipité bleu-violacé, sans fournir d'acides carbonique ni formique. Le précipité bleu, traité par la potasse, régénère du carbonylferricyanure de potassium mélangé d'un peu de carbonylferrocyanure.

*Carbonylferrocyanure de sodium* $Na^3FeCOCy^5 + 6,2H^2O$. — Se prépare comme le sel potassique; aiguilles clinorhombiques d'un jaune très pâle, perdant toute leur eau de cristallisation à 110°.

*Carbonylferrocyanure d'argent* $Ag^3FeCOCy^5$. — La solution du sel de potassium, légèrement acidulée par l'acide acétique, fournit avec l'azotate d'argent un précipité blanc, caillebotté, noircissant rapidement, même dans l'obscurité. Ce sel est un peu attaqué à froid par les acides chlorhydrique et sulfurique étendus; l'acide acétique l'attaque à peine, même à l'ébullition. Il est complètement décomposé par la potasse. Il se décompose un peu dès 100°; chauffé plus fort, il perd de l'eau, puis au rouge sombre il se détruit en fournissant du cyanogène et de l'acide cyanhydrique. Si, pour produire ce sel d'argent, on n'emploie pas un excès d'azotate d'argent, on a un précipité moins altérable, mais qui retient un peu de nitrate de potassium.

*Carbonylferrocyanure d'uranyle* $(UO^2)^3FeCOCy^5 + 5H^2O$. — Obtenu par double décomposition, ce sel forme une masse gélatineuse jaune-orangé, exempte de potassium, un peu soluble dans l'eau et mieux dans l'acide acétique très étendu. Séché à 70°, le précipité s'agrège en une masse cornée, rouge-rubis; à 110°, le sel s'altère un peu en noircissant.

*Carbonylferrocyanure de cobalt.* — On obtient par double décomposition un précipité lilas, très ténu, retenant toujours du potassium, soluble dans l'acide azotique, même étendu et froid. Le précipité desséché à l'étuve, ou dans le vide, ou encore, chauffé à 100° dans son eau-mère, se déshydrate en devenant bleu; ce changement est réversible. Le sel commence à s''altérer à 110°; l'analyse a conduit à la formule $Co^{2.77}K^{0.23}(FeCOCy^5)^2 + 3H^2O$. Le sel paraît un peu soluble dans l'eau.

*Carbonylferrocyanure cuivrique* $Cu(FeCOCy^5)^2 + xH^2O$. — Par double décomposition en présence d'un excès de sel de cuivre, on obtient un précipité gélatineux vert, un peu jaunâtre, insoluble dans les acides sulfurique ou azotique étendus. Par des lavages prolongés, on arrive à enlever toute trace de potassium. Chauffé à 110°, le sel s'altère et se change en une poudre brun-noir, assez hygroscopique.

*Carbonylferrocyanure ferrique* $Fe'''FeCOCy^5 + xH^2O$. — Le précipité violet, formé en présence d'un excès de chlorure ferrique, peut être, par des lavages prolongés, débarrassé de toute trace de potassium. Doucement séché, il forme une masse résineuse, très friable, douée d'un beau reflet mordoré. S'altère déjà au-dessous de 100°, mais rapidement à 110°. Séché dans le vide, à froid, il retient 12 à 13 0/0 d'eau. Il se dissout avec une magnifique coloration violette dans une solution aqueuse d'acide oxalique; il est insoluble dans les solutions des principaux acides organiques, mais il se dissout dans les solutions de leurs sels alcalins neutres ou légèrement acidifiées. Ces dernières solutions sont sensiblement incolores; l'addition d'acide sulfurique fait réapparaître le précipité violet. Le sel est insoluble dans les solutions de chlorure ou de nitrate de potassium, ainsi que dans les acides sulfurique ou phosphorique très étendus; il est un peu soluble dans le phosphate de sodium. Il est décomposé légèrement, dès la température ordinaire, par des solutions de sulfate de potassium ou de bicarbonate de potassium. L. B.

**Recherches sur les sulfone-cyanamides; P. HEBENSTREIT** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **41**, p. 97-121]. — *Phénylsulfone-cyanamide* $C^6H^5.SO^2\text{-}AzH\text{-}CAz$. — Ce composé peut être obtenu à l'état de sel sodique par l'action du chlorure phénylsulfonique sur la cyanamide sodée :

$$C^6H^5\text{-}SO^2Cl + 2CAz.AzHNa = NaCl + CAz.AzH^2 + C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}AzNa\text{-}CAz.$$

Le meilleur procédé de préparation consiste à verser peu à peu le chlorure dans de l'acétone tenant en suspension la cyanamide sodée; la réaction commence à froid; on l'achève en chauffant au bain-marie pendant quelques heures. Il se dépose un mélange de chlorure et de phénylsulfonate de sodium; on filtre et on précipite la solution acétonique par l'éther. On peut aussi effectuer la réaction en présence d'éther ou en présence d'eau : on achève la préparation en dissolvant la phénylsulfone-cyanamide sodée dans l'acétone et en la précipitant par l'éther.

La phénylsulfone-cyanamide sodée cristallise en petites aiguilles blanches renfermant $C^7H^5Az^2O^2SNa + H^2O$; elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans la benzine.

Le dérivé argentique $C^7H^5Az^2O^2S\,Ag$ s'obtient en précipitant par le nitrate d'argent une solution aqueuse du sel sodique; il cristallise dans l'eau bouillante en petites lamelles blanches, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'ammoniaque.

Le dérivé barytique $(C^7H^5Az^2O^2S)^2Ba + H^2O$, préparé par double décomposition au moyen du chlorure de baryum et du dérivé argentique, cristallise en lamelles brillantes, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le sel de plomb $(C^7H^5Az^2O^2S)^2Pb + 2H^2O$ forme de petits grains cristallins, très solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant.

La phénylsulfone-cyanamide se prépare en traitant sa combinaison argentique par l'acide chlorhydrique, ou sa combinaison sodique par l'acide sulfurique. Elle cristallise en aiguilles fusibles avec décomposition à 158°, peu solubles dans l'eau froide, le chloroforme, la benzine; insolubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool et dans l'acétone. Elle contient 1 molécule d'eau de cristallisation. Sa solution aqueuse présente une réaction fortement acide. Soumise à l'action de la chaleur, elle donne un sublimé d'amide phénylsulfonique et un résidu qui renferme de l'acide cyanurique.

*α-Naphtylsulfone-cyanamide* $C^{10}H^7-SO^2-AzH-CAz$. — On l'obtient à l'état de dérivé sodique en ehauffant au bain-marie un mélange d'éther, de cyanamide sodée et de chlorure α-naphtylsulfonique.

Le dérivé sodé $C^{10}H^7-SO^2-AzNa-CAz$ cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, très solubles dans l'acétone, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, même à l'ébullition.

Le dérivé argentique $C^{11}H^7Az^2O^2SAg$ forme de fines aiguilles blanches, très peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'ammoniaque.

Le dérivé plombique est insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool chaud, l'acétone, l'acétate d'éthyle.

Le dérivé barytique cristallise en lamelles blanches et brillantes assez solubles dans l'acétone.

L'α-naphtylsulfone-cyanamide se présente en étoiles cristallines renfermant 1 molécule d'eau; elle est insoluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant; elle se décompose à 115°. Soumise à la sublimation, elle donne de l'α-naphtyl-sulfonamide et de l'acide cyanurique.

*β-Naphtylsulfone-cyanamide* $C^{10}H^7-SO^2-AzH-CAz$. — Même préparation que pour le dérivé α-.

Le dérivé sodique $C^{11}H^7Az^2O^2SNa$ cristallise avec 2 molécules d'eau; il est très soluble dans l'acétone, peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'acétate d'éthyle, insoluble dans l'éther.

Le dérivé argentique $C^{11}H^7Az^2O^2SAg$ forme de fines aiguilles blanches, solubles dans l'ammoniaque et dans l'eau bouillante.

Le dérivé barytique $(C^{11}H^7Az^2O^2S)^2Ba + 3H^2O$ se présente en aiguilles insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool bouillant, l'acétone, l'éther acétique.

Le dérivé plombique cristallise en étoiles peu solubles dans l'eau.

La β-naphtylsulfonecyanamide forme de fines aiguilles blanches renfermant 1 molécule d'eau; elle est soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'eau; sa solution aqueuse est acide au papier.

*Éthylsulfonecyanamide* $C^2H^5-SO^2-AzH-CAz$. — On la prépare en traitant par le chlorure éthylsulfonique une solution sodique de cyanamide sodée. Le dérivé sodique, purifié par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther, cristallise avec 1 molécule d'eau en aiguilles soyeuses, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'acétone et dans l'acétate d'éthyle. Il se décompose à 88°.

Le dérivé argentique $C^3H^5Az^2O^2SAg$ forme de longues aiguilles fusibles à 85°.

Le dérivé plombique est une masse cristalline radiée, soluble dans l'alcool bouillant.

Le dérivé barytique est en lamelles brillantes, anhydres, solubles dans l'alcool bouillant.

L'éthylsulfonecyanamide est une masse cristalline fusible à 134°, insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool bouillant. AD. F.

**Sur le nitrile glycolique et la synthèse directe de l'acide glycolique; LOUIS HENRY** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 759). — L'aldéhyde formique se combine directement à l'acide cyanhydrique en formant le nitrile glycolique $CAz\text{-}CH^2OH$. On mélange les solutions aqueuses; dès la température ordinaire, la réaction s'effectue avec dégagement de chaleur.

Pour préparer ce produit, on chauffe quelques heures au bain-marie des matras renfermant molécules égales d'aldéhyde et d'acide (l'aldéhyde était à 40 0/0, l'acide à 16 0/0). Le liquide reste incolore. On évapore la plus grande partie de l'eau, on extrait par l'éther; le rendement est théorique.

Le nitrile glycolique est un liquide incolore, très mobile, inodore, d'une saveur douceâtre, singulière. $D_{12} = 1,100$. Il se congèle dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; insoluble dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone.

Il bout à 183° ($759^{mm}$) avec une légère décomposition, et à 119° dans le vide ($24^{mm}$) sans décomposition. Les alcalis et les sels alcalins altèrent rapidement le nitrile glycolique.

Le chlorure d'acétyle réagit énergiquement, mais le rendement en acétate est mauvais. Avec l'anhydride acétique, on obtient facilement l'acétate $CAz\text{-}CH^2OC^2H^3O$ bouillant à 177°.

L'acide chlorhydrique fumant le saponifie à chaud en donnant de l'acide glycolique. P. A.

**Sur quelques produits de substitution des acides acrylique et propiolique; C. F. MABERY et A. W. SMITH** (*D. ch.* G., t. **22**, p. 2659). — Lorsqu'on traite à la lumière solaire l'acide αβ-dichyloracrylique en solution dans le sulfure de carbone par un courant de chlore sec, il se forme, au bout de trois ou quatre heures, un produit d'addition cristallisé qui, après cristallisation dans le sulfure de carbone ou le chloroforme, fond à 76° et répond à la formule $C^3Cl^4O^2H^2$. Ce corps est soluble dans l'eau et n'est autre que l'acide *tétrachloropropionique;* les auteurs ont étudié les sels de baryum, de calcium, d'argent et de potassium.

Si l'on chauffe pendant quelques heures à 110-120°, en tubes scellés, l'acide αβ-dichloracrylique avec de l'acide bromhydrique fumant (à 60 0/0), il se forme un produit d'addition répondant à la formule $C^3HCl^2BrO^2$ ; ce corps cristallise dans le sulfure de carbone en prismes fusibles à 75-76°, assez solubles dans l'eau chaude.

Lorsqu'on abandonne à elle-même, à l'obscurité, une solution d'acide bromopropiolique dans l'acide hypochloreux, dissous lui-même dans l'eau, on obtient une huile qui se solidifie facilement et dont la solution aqueuse refroidie à 0°, fournit des cristaux fusibles à 104-105° répondant à la formule $C^3H^2BrClO^3$ de l'acide *chlorobromoxyacrylique.* A. FB.

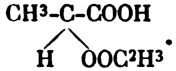
**Sur l'acide oxamique; L. OELKERS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1566 et 2385). — En nourrissant des chiens avec de l'oxaméthane, éther éthylique de l'acide oxamique, l'auteur a constaté que leur urine devient très acide et renferme une petite quantité d'un sédiment qui cristallise bien dans l'eau chaude et n'est autre que l'*oxamate de calcium* $(COAzH^2COO)^2Ca + 4H^2O$. Ce sel, traité à froid par l'acide chlorhydrique concentré, fournit une poudre blanche qui, après lavage à l'eau froide, fond à 209-210°, et qui présente la composition de l'acide oxamique auquel on a attribué jusqu'ici le point de fusion 173° (Balard, Toussaint); dans un seul mémoire, comme l'auteur l'indique dans sa deuxième note, on trouve l'indication d'une température de 210° (Pechmann et Wehsarg, 3° *série*, t. **1**, p. 249).

Pour obtenir une quantité notable de cet acide, il suffit de traiter l'urine des animaux nourris avec de l'oxaméthane par le chlorure de calcium, de faire cristalliser le sel de calcium obtenu dans l'eau chaude et de le décomposer par l'acide chlorhydrique concentré. On purifie l'acide obtenu en le transformant en sel d'ammonium et en décomposant également ce sel par l'acide chlorhydrique. L'éther éthylique fond à 114-115°.

D'après Balard (*C. R.*, 1841), on prépare l'acide oxamique par la distillation sèche de l'oxalate d'ammonium ; la purification de l'acide est difficile et le rendement très faible. Le procédé de Toussaint, qui consiste à faire bouillir l'oxamide avec de l'eau et de l'ammoniaque et à la transformer ainsi en oxamate d'ammonium, n'est pas non plus facile à mettre en œuvre. Par contre, on arrive à un très bon résultat en faisant bouillir, comme l'avait déjà indiqué Balard, l'oxaméthane en solution aqueuse et ajoutant peu à peu de l'ammoniaque, jusqu'à réaction alcaline. Il se dépose un peu d'oxamide en petites aiguilles ; on filtre, on concentre et on traite à chaud par l'acide chlorhydrique. Avec 10 grammes d'oxaméthane, on obtient 6 grammes d'acide oxamique et 1 gramme d'oxamide. A. FB.

**Sur l'acide éthylénolactique ; M. SIEGFRIED** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2711). — Wislicenus a remarqué (*Lieb. Ann.*, t. **166** et **167**) que les eaux-mères du paralactate de zinc renferment un sel de zinc incristallisable, très soluble dans l'alcool ; il en a eu à sa disposition une quantité trop faible pour pouvoir le purifier, mais il a pu constater que ce n'est pas un sel de l'acide hydracrylique, car un mélange des sels de zinc et de calcium ne fournissait pas de cristaux, et l'acide ne donnait pas d'acide β-iodopropionique lorsqu'on le traitait par l'acide iodhydrique. Depuis, Erlenmeyer (*ibid.*, t. **191**) a montré l'identité de l'acide éthylénolactique synthétique et de l'acide hydracrylique, mais n'a pu obtenir le sel de zinc incristallisable ; Klimenko est arrivé également à un résultat négatif en partant de l'acide lactique des muscles.

L'auteur a extrait l'acide lactique de 50 kilogrammes de viande de cheval et a retrouvé constamment dans les eaux-mères du paralactate de zinc un sel de zinc amorphe très soluble dans l'alcool, avec les propriétés indiquées par Wislicenus ; l'alcool et l'éther précipitent les sels de sodium et d'argent à l'état cristallin. Le sel de sodium a une teneur en sodium un peu plus élevée que celle trouvée par Wislicenus ; le sel d'argent répond, non pas à l'acide lactique, mais à un acide $(CH^2O)^n$. Pour préparer cet acide à l'état de pureté, on peut profiter de la propriété qu'a son sel de zinc d'être précipité par l'éther de sa solution alcoolique en partie à l'état de sel basique ; le précipité obtenu dans ces conditions avec le paralactate de zinc brut n'est pas intégralement soluble dans l'eau comme lorsque le paralactate est pur ; il suffit de répéter l'opération jusqu'à ce que le précipité formé n'abandonne plus à l'eau de sel de zinc cristallisable. On obtient ainsi un sel renfermant 51,6 0/0 de zinc, qu'on décompose par l'acide sulfurique; on épuise rapidement la solution claire par de l'éther exempt d'alcool, et on obtient un liquide acide qui, par évaporation, fournit de fines aiguilles fusibles à 166-167°. L'analyse de ce corps fournit des chiffres répondant à l'acide *acétyllactique*



$$\mathrm{CH_3{-}\underset{H\qquad OOC_2H_3}{C}{-}COOH}.$$

Comme on le verra, cet acide est très peu stable, et ce fait explique les chiffres trouvés par Wislicenus dans l'analyse du sel de sodium, chiffres qui correspondent à un mélange à parties égales d'acétate et de lactate; de même, l'analyse du sel d'argent fournit un chiffre correspondant à un acide $(CH_2O)^n$, formule qui représente aussi bien l'acide lactique que l'acide acétique, alors qu'on a affaire à un mélange de deux acides. Quant au sel de zinc qui est plus stable, il s'en forme toujours quand on mélange de l'acétate et du lactate de zinc en solution aqueuse, mais la présence d'un excès de lactate et d'acétate de zinc en empêche la cristallisation. La présence d'acide acétique dans les muscles explique la formation de ce sel dans la préparation de l'acide paralactique, et les auteurs qui ne l'ont pas retrouvé ont dû chasser la petite portion d'acide acétique présente en faisant bouillir l'acide pour le saturer par l'oxyde de zinc.

*Préparation de l'acide acétyllactique cristallisé.* — Voici le procédé que l'auteur recommande. A 4 parties d'acétate de zinc sec, on ajoute 1 partie de paralactate de zinc pulvérisé et on maintient le tout en fusion jusqu'à ce qu'on obtienne une masse homogène. Cette masse est intégralement soluble dans l'alcool. On la fait digérer avec de l'eau chaude; après refroidissement, on ajoute de l'acide sulfurique et on épuise rapidement avec de l'éther exempt d'alcool. L'éther abandonne, en s'évaporant, un sirop qu'on dissout dans l'eau; on filtre et on évapore la solution avec le tiers de son volume d'acide acétique cristallisable. On obtient ainsi des cristaux d'acide acétyllactique.

On peut aussi chauffer pendant quatre heures, en tubes scellés, à 180°, 1 partie d'acide paralactique avec 1 partie d'acide acétique cristallisable et 1,5 parties d'acétate de sodium sec. Après addition d'acide sulfurique, on épuise par l'éther et on traite le résidu de l'évaporation de l'éther comme plus haut.

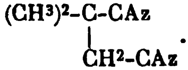
L'acide ainsi obtenu a le même point de fusion et la même forme cristalline que celui qu'on obtient avec les extraits de viande. Le rendement est très faible parce qu'en employant de l'éther, même bien privé d'alcool, on produit en même temps un corps huileux qui gêne la cristallisation; l'eau seule peut séparer cette huile; mais pendant l'évaporation, même avec de l'acide acétique, une partie de l'acide acétyllactique se décompose en donnant de l'acide lactique qui gêne la cristallisation.

L'acide acétyllactique est soluble dans tous les dissolvants, mais avec le temps il devient insoluble dans l'alcool, et cette modification insoluble ne fond pas à 300° et se décompose sans fondre à une température plus élevée; elle est plus stable que l'acide récemment préparé et n'est que difficilement saponifiée par les alcalis. L'acide acétyllactique fournit, lorsqu'on le fait bouillir avec de la soude, de l'acide lactique de fermentation et de l'acide acétique; l'acide paralactique, en s'acétylant, fournit donc un dérivé de l'acide lactique de fermentation. L'acide acétyllactique est d'ailleurs sans action sur la lumière polarisée.

L'acide lactique de fermentation fournit d'ailleurs, par l'emploi des mêmes méthodes que pour l'acide paralactique, le même acide acétyllactique fusible à 166-167°. A. FB.

**Sur un nouveau mode de formation de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique; C. HELL et M. ROTHBERG** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1737). — Les auteurs ont obtenu l'acide diméthylsuccinique dissymétrique en faisant agir le cyanure de potassium sur le bromure d'isobutylène. Pour préparer ce dernier corps, on chauffe avec du sable de l'alcool isobutylique et de l'acide sulfurique étendu d'un cinquième de son poids d'eau; il faut avoir soin de chauffer très lentement. L'isobutylène qui se dégage passe dans des tubes où se condensent les produits les moins volatils, puis est lavé dans la soude, et enfin est recueilli dans le brome. On lave le bromure d'isobutylène avec de la soude et on le distille dans un courant de vapeur d'eau; puis on le rectifie après l'avoir séché sur du chlorure de calcium. La majeure partie bout à 147-150°.

Le cyanure de potassium transforme le bromure d'isobutylène en *cyanure d'isobutylène* ou *nitrile diméthylsuccinique dissymétrique*



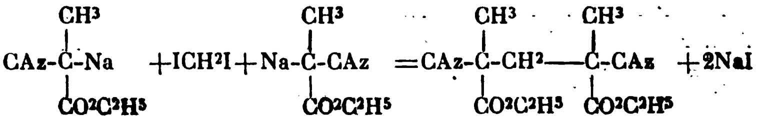
$$\begin{array}{l}(CH^3)^2\text{-}C\text{-}CAz\\ \qquad\quad\ |\\ \qquad\quad CH^2\text{-}CAz\end{array}$$

Le meilleur procédé pour opérer cette transformation consiste à traiter à froid le bromure d'isobutylène par le cyanure dissous dans 2 fois son poids d'alcool et son poids d'acide cyanhydrique très étendu. Au bout de quelques jours, la solution brunit, et, après une quinzaine de jours, il s'est formé un abondant précipité de bromure de potassium. On filtre, on chauffe à 140° pour chasser l'alcool et le bromure qui n'a pas réagi; puis on étend d'eau et on épuise par l'éther. La solution, séchée sur le chlorure de calcium et débarrassée d'éther, est distillée : on obtient une huile incolore, bouillant à 218-220°, qui présente toutes les propriétés du cyanure d'isobutylène. Ce corps est très soluble dans l'eau et moins dense qu'elle.

Chauffé, en tubes scellés, à 150°, avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce nitrile est transformé en acide diméthylsuccinique dissymétrique; la solution abandonne cet acide à l'éther; l'évaporation du dissolvant laisse comme résidu une huile épaisse, qui ne tarde pas à se solidifier, et qui, purifiée par cristallisation dans une petite quantité d'eau, se liquéfie à 137-138°. Lorsqu'on chauffe cet acide vers 165-170, il perd de l'eau et se transforme en anhydride.

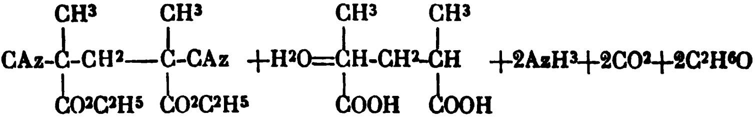
L'identité de l'acide ainsi obtenu et de celui que différents auteurs ont obtenu par d'autres méthodes permet d'admettre que, contrairement à ce qui se passe pour l'acide symétrique, il n'y a qu'une seule modification de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique. A. FB.

**Sur deux acides diméthylglutariques symétriques isomériques; N. ZELINSKI** (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2823). — L'auteur a fait agir l'iodure de méthylène sur le sodocyanopropionate d'éthyle. A de l'α-cyanopropionate d'éthyle bouillant à 195-200°, on ajoute une solution de sodium dans l'alcool absolu (1 de sodium pour 8 d'alcool) en ayant soin de refroidir; puis on ajoute de l'iodure de méthylène. La réaction commence à froid : il se sépare de l'iodure de sodium; on l'achève en chauffant au bain-marie, on chasse l'alcool par distillation et on ajoute de l'eau. Il se sépare une huile qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau, qui entraîne l'iodure de méthylène et l'α-cyanopropionate d'éthyle qui n'ont pas réagi, la majeure partie du produit de la réaction restant dans le vase distillatoire. On l'épuise par l'éther et on fractionne l'huile enlevée par ce dissolvant; sous la pression normale, elle bout à 282-288°, et à 165-170° sous la pression de 12 millimètres. Le poids du diméthyldicyanoglutarate d'éthyle ainsi obtenu est environ la moitié du cyanopropionate employé ; il se forme suivant la réaction :



$$\text{CAz-}\underset{\displaystyle \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5}{\overset{\displaystyle \text{CH}^3}{\text{C}}}\text{-Na} + \text{ICH}^2\text{I} + \text{Na-}\underset{\displaystyle \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5}{\overset{\displaystyle \text{CH}^3}{\text{C}}}\text{-CAz} = \text{CAz-}\underset{\displaystyle \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5}{\overset{\displaystyle \text{CH}^3}{\text{C}}}\text{-CH}^2\text{—}\underset{\displaystyle \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5}{\overset{\displaystyle \text{CH}^3}{\text{C}}}\text{-CAz} + 2\text{NaI}$$

On chauffe cette huile pendant dix à douze heures avec de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne. On obtient des cristaux qui rappellent l'acide diméthylsuccinique symétrique et fondent à 113-114°. Ils répondent à la formule $C^7H^{12}O^4$ de l'acide diméthylglutarique symétrique, formé par saponification du diméthyldicyanoglutarate d'éthyle suivant l'équation :



$$CAz-\underset{CO^2C^2H^5}{\overset{CH^3}{C}}-CH^2-\underset{CO^2C^2H^5}{\overset{CH^3}{C}}-CAz+H^2O=\underset{COOH}{\overset{CH^3}{C}}H-CH^2-\underset{COOH}{\overset{CH^3}{C}}H+2AzH^3+2CO^2+2C^2H^6O$$

Le produit ainsi obtenu est un mélange de deux isomères, qu'on arrive à séparer par cristallisation fractionnée. L'un fond à 102-104°, l'autre à 128°. Leur solubilité étant à peu près la même, la séparation est très pénible.

L'auteur annonce en terminant qu'il a réussi à obtenir par synthèse un acide diphénylglutarique symétrique; l'existence de deux modifications n'a pas encore été établie; elle semble l'être pour l'acide diméthyladipique. A. FB.

**Sur les acides méthyl-, éthyl- et diméthylsuccinique dissymétrique; C. A. BISCHOFF** et **A. de KUHLBERG** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 634-639). — *Ether éthényltricarbonique* $CH(CO^2C^2H^5)^2-CH^2(CO^2C^2H^5)$. — On l'obtient au moyen du chloracétate et du sodomalonate d'éthyle. Point d'ébullition corrigé, 278°,3; densité à 20° par rapport à l'eau à 4°, $d_{20}=1,0952$; indice de réfraction à 20° pour la raie D, $n_D=1,4315$; D (dispersion) $=36,7$.

*Ether propényltricarbonique* $CH(CO^2C^2H^5)^2-CH(CO^2C^2H^5)-CH^3$. — Par le sodomalonate et l'α-bromopropionate d'éthyle. Point d'ébullition, 270°,3 ; $d_{20}=1,0698$; $n_D=1,4288$; $D=36,7$.

*Ether méthyléthényltricarbonique*

$$CH^3-C(CO^2C^2H^5)^2-CH^2(CO^2C^2H^5).$$

Par le méthylsodomalonate et le chloracétate d'éthyle. Point d'ébullition, 273°,5; $d_{20}=1,0770$; $n_D=1,4311$; $D=36,4$.

Saponifié par l'acide sulfurique, il fournit de l'acide méthylsuccinique, fusible à 112°, avec traces d'acide succinique.

*Ether méthyléthényltricarbonique* (par l'iodure de méthyle et l'éther éthényltricarbonique sodé). Point d'ébullition 273°,5; $d_{20}=1,0767$; $n_D=1,4311$.

*Ether buténytricarbonique* $CH(CO^2C^2H^5)^2-CH(CO^2C^2H^5)-C^2H^5$.

— Par le sodomalonate d'éthyle et l'α-bromobutyrate d'éthyle. Point d'ébullition, 278°; $d_{20} = 1,0583$; $n_D = 1,4321$; $D = 36,5$.

La saponification fournit de l'acide éthylsuccinique.

*Ether isobutényltricarbonique* $CH(CO^2C^2H^5)$-$C(CO^2C^2H^5)(CH^3)^2$. — Par le sodomalonate et l'α-bromisobutyrate d'éthyle. Point d'ébullition, 277°,3; $d_{20} = 1,0607$; $n_D = 1,4325$; $D = 36,6$.

La saponification par l'acide sulfurique donne de l'acide diméthylsuccinique.

*Ether éthyléthényltricarbonique*

$$C^2H^5\text{-}C(CO^2C^2H^5)^2\text{-}CH^2(CO^2C^2H^5)^2.$$

Par le sodomalonate et le chloracétate d'éthyle. Point d'ébullition, 281°,8; $d_{20} = 1,0690$; $n_D = 1,4341$; $D = 36,7$.

La saponification sulfurique donne de l'acide éthylsuccinique.

*Ether éthyléthényltricarbonique* (par l'iodure d'éthyle et l'éther éthényltricarbonique sodé). Point d'ébullition, 281°,3; $a_{20} = 1,0656$; $n_D = 1,4338$. AD. F.

**Sur les deux acides diméthylsucciniques symétriques; C. A. BISCHOFF et E. VOIT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 639-644). — *Ether méthylpropényltricarbonique*

$$CH^3.C(CO^2C^2H^5)^2.CH(CO^2C^2H^5).CH^3.$$

Par le sodométhylmalonate et l'α.-bromopropionate d'éthyle. Point d'ébullition 279°; $d = 1,0668$; $n = 1,4329$; $d = 36,4$.

La saponification sulfurique donne : de l'acide paradiméthylsuccinique symétrique, fusible à 194°, et de l'acide antidiméthylsuccinique symétrique, fusible à 120°.

*Ether méthylpropényltricarbonique.* Par l'iodure de méthyle et le sodopropényltricarbonate d'éthyle. Point d'ébullition : 278°,8; $d = 1,0655$; $n$ 1,4334.

La saponification par l'acide chlorhydrique donne de l'acide paradiméthylsuccinique et de l'acide antidiméthylsuccinique.

L'acide antidiméthylsuccinique fond à 120°; à 14°, 100 parties d'eau en dissolvent 30 parties; il est très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acétone, le chloroforme, très peu soluble dans la benzine et dans le sulfure de carbone, presque insoluble dans la ligroïne. Sa solution ammoniacale neutre précipite en jaune rougeâtre par le chlorure ferrique, et en bleu verdâtre par le sulfate de cuivre.

Le *sel de calcium* $C^6H^8O^4Ca + 2H^2O$ est insoluble dans l'eau froide.

Le *sel d'argent* $C^6H^8O^4Ag^2$ est une poudre lourde, insoluble dans l'eau, altérable à la lumière.

L'*éther éthylique* $C^6H^8O^4(C^2H^5)^2$, obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide, est un liquide jaunâtre, bouillant avec décomposition à 221-222°; sa densité à 15° est 1,0315.

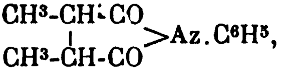
Les deux acides para- et anti-diméthylsuccinique peuvent être transformés l'un dans l'autre. L'acide para chauffé à 200° fournit un anhydride fusible à 87°, qui donne par l'action de l'eau un mélange des deux acides para et anti.

Le même anhydride prend aussi naissance par l'action de la chaleur sur l'acide anti. D'autre part, si l'on chauffe à 180-190° pendant quatorze heures un mélange d'acide anti avec 10 fois son poids d'acide chlorhydrique, on le transforme en grande partie (70 0/0) en acide para.

L'imide antidiméthylsuccinique $C^6H^9AzO^2$ s'obtient en neutralisant l'acide par l'ammoniaque, évaporant au bain-marie et soumettant le résidu à la distillation sèche. Elle cristallise dans la benzine en aiguilles, dans l'éther en lamelles hexagonales, fusibles à 106°, distillant vers 300°, peu solubles dans l'éther et dans la ligroïne, très solubles dans l'acétone, le chloroforme, la benzine, l'alcool et l'eau. Par ébullition avec la potasse, elle régénère l'acide anti.

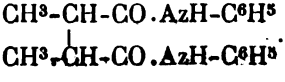
Lorsqu'on soumet l'acide para au même traitement, on obtient une imide fusible entre 70 et 102° et qui régénère par la potasse un mélange des deux acides para et anti.

L'imide de l'acide para s'obtient en chauffant à 120° l'éther para avec de l'ammoniaque alcoolique saturée à 0°. Elle fond à 78° et régénère par la potasse exclusivement l'acide para.

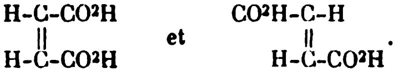
Chauffé avec 2 molécules d'aniline, l'acide anti fournit l'*anile*  $\left.\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH\text{-}CO \\ \quad | \\ CH^3\text{-}CH\text{-}CO \end{array}\right> Az.C^6H^5$, aiguilles blanches fusibles à 146°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther, l'alcool et la benzine.

L'acide para fournit dans les mêmes conditions une anile fusible à 126°, et que l'ébullition avec la potasse alcoolique transforme en un mélange des deux acides para et anti.

Les deux chlorures para et anti sont des liquides huileux, bouillant entre 186 et 197°; ils régénèrent chacun l'acide qui leur a donné naissance. Au-dessus de 197°, le chlorure para se convertit en chlorure anti.

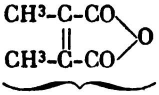
Ces chlorures, traités par l'aniline en solution éthérée, donnent les *anilides* correspondantes  $\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH\text{-}CO.AzH\text{-}C^6H^5 \\ \quad | \\ CH^3\text{-}CH\text{-}CO.AzH\text{-}C^6H^5 \end{array}$. Toutes deux cristallisent en petites aiguilles blanches, solubles dans l'éther, l'acide acétique et les acides minéraux. L'anilide anti fond à 222°; l'anilide para à 235°. Chauffées pendant six à huit heures à 120° avec de la potasse alcoolique, elles régénèrent chacune l'acide correspondant. AD. F.

**Contribution à la théorie de formation des anhydrides dans les acides succiniques substitués; C. A. BISCHOFF** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 620). — Les acides fumarique et maléique fournissent un seul et même anhydride : ce fait est facile à comprendre par la considération des formules dans l'espace, qu'on peut représenter à l'aide du schéma dû à Wislicenus

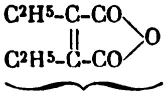


$$\begin{array}{c} H\text{-}C\text{-}CO^2H \\ \| \\ H\text{-}C\text{-}CO^2H \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} CO^2H\text{-}C\text{-}H \\ \| \\ H\text{-}C\text{-}CO^2H \end{array} .$$

On sait que les acides pyrocinchonique et xéronique ne sont connus qu'à l'état d'anhydrides. Il faut, pour interpréter ce fait, tenir compte de l'influence des groupes méthyle et éthyle dans la molécule; il devient aisé à concevoir, d'après l'auteur, si l'on admet que la substitution de ces radicaux à des atomes d'hydrogène entraîne un rapprochement des groupes carboxyles, en même temps qu'une diminution de la distance qui sépare les deux atomes de carbone unis par une double liaison.



Anhydride pyrocinchonique.



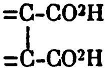
Anhydride xéronique.

Cette tendance à la formation d'anhydrides produite par l'introduction dans la molécule des groupes méthyle et éthyle est confirmée par l'exemple suivant : tandis que l'acide lévulique et les acides α- et β-méthyl-lévulique peuvent être distillés sans décomposition, l'acide α-éthyl-lévulique perd par cette opération 1 molécule d'eau et se convertit en lactone. Cette déshydratation se produit d'ailleurs par le mécanisme de la transposition moléculaire suivante :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H = CH^3\text{-}C(OH)\text{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H,$$

qui convertit l'acide lévulique en un acide γ-hydroxylé.

Les considérations qui précèdent s'étendent aux acides alcoylsucciniques, qui renferment le groupement



$$\begin{array}{l}=C-CO^2H \\ \;\;| \\ =C-CO^2H\end{array}$$

c'est-à-dire deux hydroxyles en position γ.

On doit donc (suivant l'auteur) admettre que la formation d'anhydride est d'autant plus aisée que la molécule primitive aura subi des substitutions à l'hydrogène d'un plus grand nombre de radicaux ou de radicaux plus considérables : cette substitution de radicaux entraîne, en effet, une diminution dans la distance relative des atomes de carbone de la molécule primitive, puisque ces radicaux viennent occuper dans cette molécule un espace primitivement libre. L'élimination d'eau est probablement due à ce fait que l'hydrogène et l'hydroxyle qui vont servir à la constituer, s'étant rapprochés l'un de l'autre, en même temps que les atomes de carbone auxquels ils étaient primitivement unis, vont se heurter dans leurs mouvements intramoléculaires; l'élévation de la température favorise ce phénomène eu augmentant l'énergie de la molécule, c'est-à-dire la fréquence des chocs entre les atomes considérés.

Les considérations qui précèdent s'étendent aux dérivés imidés et anilidés des acides succiniques. AD. F.

**Relations entre les deux acides diméthylsucciniques symétriques et l'acide pyrocinchonique; C. A. BISCHOFF** et **E. VOIT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 644). — Après avoir indiqué pour les acides pyrocinchonique, paradiméthylsuccinique et antidiméthylsuccinique quelques formules de structure dans l'espace, les auteurs ajoutent les faits suivants :

L'acide paradiméthylsuccinique, soumis en fusion à l'action du brome, se convertit immédiatement en acide pyrocinchonique. Il en est de même si l'on emploie l'acide anti, ou l'un ou l'autre des anhydrides de ces acides. AD. F.

**Sur les acides éthyl, méthyl, triméthylsucciniques symétriques, diéthylsucciniques symétrique et dissymétrique, et éthyldiméthylsuccinique; C.-A. BISCHOFF** et **N. MINTZ** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 647-653). — *Ether méthylbuténylricarbonique*

$$CH^3-C(CO^2C^2H^5)^2-CH(CO^2C^2H^5)-C^2H^5.$$

Par le sodométhylmalonate et l'α-bromobutyrate d'éthyle. Point d'ébullition, 281°,5; $d=1,0575$; $n=1,4347$; $D=36,7$.

La saponification sulfurique donne : de l'acide para-éthylméthylsuccinique symétrique fusible à 167°,5, et de l'acide méso-éthylméthylsuccinique symétrique.

*Ether méthylbuténylt ricarbonique* (par l'iodure de méthyle et le sodobuténylt ricarbonate d'éthyle). Point d'ébullition, 281°,8; $d=1,0523$; $n=1,4340$.

La saponification sulfurique donne les mêmes produits que précédemment.

*Ether éthylpropényltricarbonique*

$$C^2H^5\text{-}C(CO^2C^2H^5)^2\text{-}CH(CO^2C^2H^5)\text{-}CH^3.$$

Par le sodométhylmalonate et l'α-bromopropionate d'éthyle. Point d'ébullition, 272°,8; $d=1,0609$; $n=1,4374$; $D=36,4$.

La saponification sulfurique donne de l'acide paraéthylméthylsuccinique fusible à 167°,5 et des produits sirupeux.

*Ether éthylpropényltricarbonique* (par l'iodure d'éthyle et le sodopropényltricarbonate d'éthyle). Point d'ébullition, 282°,8; $d=1,0607$; $n=1,4373$.

La saponification sulfurique donne de l'acide paraéthylméthylsuccinique et de l'acide méso-éthylméthylsuccinique.

*Ether méthylisobuténylt ricarbonique*

$$CH^3\text{-}C(CO^2C^2H^5)^2\text{-}C(CO^2C^2H^5)(CH^3)^2.$$

Par le sodométhylmalonate et l'α-bromisobutyrate d'éthyle. Point d'ébullition, 284°,3; $d=1,0524$; $n=1,4333$; $D=36,6$.

La saponification sulfurique donne comme produit principal de l'acide triméthylsuccinique, fusible à 105°.

*Ether méthylisobuténylt ricarbonique.* Par l'iodure de méthyle et le sodo-isobuténylt ricarbonate d'éthyle). Point d'ébullition, 277°,8; $d=1,0575$; $n=1,4341$.

La saponification donne un mélange d'acides diméthylsuccinique dissymétrique, fusible à 140°, et triméthylsuccinique, fusible à 105°.

*Ether éthylbuténylt ricarbonique*

$$C^2H^5\text{-}C(CO^2C^2H^5)^2\text{-}CH(CO^2C^2H^5)\text{-}C^2H^5.$$

Par l'α-bromobutyrate et le sodoéthylmalonate d'éthyle. Point d'ébullition 285°,5; $d=1,0527$; $n=1,4375$; $D=36,7$.

La saponification sulfurique donne : les deux acides diéthylsucciniques symétriques para (fusible à 192°) et anti (fusible à 129°), avec une petite quantité d'acides éthylsucciniques fusibles à 98° et à 137°,5.

*Ether éthylbuténylt ricarbonique.* Par l'iodure d'éthyle et le sodobuténylitricarbonate d'éthyle. Point d'ébullition, 285°,1; $d =$ 1,0472; $n = 1{,}4355$.

Mêmes produits de saponification que le précédent.

*Ether isohexényltricarbonique*

$$CH(CO^2C^2H^5)^2\text{-}C(CO^2C^2H^5)(C^2H^5)^2.$$

Par le sodomalonate et l'α-bromodiéthylacétate d'éthyle. Point d'ébullition, 289°,3; $d = 1{,}0447$; $n = 1{,}4373$; D = 36,4.

La saponification sulfurique donne de l'acide diéthylsuccinique dissymétrique.

*Ether éthylisobuténylitricarbonique*

$$C^2H^5\text{-}C(CO^2C^2H^5)^2\text{-}C(CO^2C^2H^5)(CH^3)^2.$$

Par l'α-bromisobutyrate et le sodo-éthylmalonate d'éthyle. Point d'ébullition, 294°,3; $d = 1{,}0435$; $n = 1{,}4372$; D = 36,7.

La saponification sulfurique donne deux acides, fusibles l'un à 63°, l'autre à 105° que l'auteur appelle *h.*-éthyldiméthylsuccinique et *n.*-éthyldiméthylsuccinique.

*Ether éthylisobuténylitricarbonique.* Par l'iodure d'éthyle et le sodo-isobuténylitricarbonate d'éthyle. Point d'ébullition 282°,3; $d = 1{,}0550$, $n = 1{,}4344$.

La saponification sulfurique donne de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique et les deux acides *h* et *n.*-éthyldiméthylsucciniques.

AD. F.

**Sur la formation des anhydrides relatifs aux acides de la série de l'acide succinique; K. AUWERS** et **V. MEYER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 101). — Les auteurs reviennent sur leur récent travail (*Ibid.*, p. 13 et 293; *Bull.*, 3e série, t. **4**, p. 33) relatif aux acides tétraméthylsuccinique et triméthylglutarique, isomères l'un de l'autre, et font remarquer que, dans la série succinique, l'introduction des groupes méthyles favorise manifestement la formation des anhydrides. Aussi l'acide tétraméthylsuccinique se déshydrate avec une singulière facilité, toutes les fois qu'on le chauffe, même en présence de l'eau, tandis que son isomère non symétrique, l'acide triméthylglutarique perd son eau bien moins facilement, mais plus facilement toutefois que l'acide glutarique (pyro-tartrique normal) d'où il dérive. L'acide bromo-triméthylglutarique se déshydrate aussi très aisément.

On connaissait jusqu'à ce jour les acides mono-, di- et tétraméthylsuccinique; M. L.-L. Jackson vient de préparer le dérivé triméthylé sur la demande des auteurs, en faisant réagir le malonate d'éthyle sur l'iodure de méthyle et l'α-bromo-isobutyrate d'éthyle; le principal acide obtenu cristallise d'une solution aqueuse en petites aiguilles radiées, fusibles à 105-106°.

On peut remarquer aussi que la formation d'anhydrides est dans la série $(CH^2)^n(CO^2H)^2$, limitée aux acides succinique et glutarique ainsi qu'à leurs dérivés, tandis que les termes supérieurs ne fournissent point d'anhydrides connus. M. Reformatzki a essayé en vain, par tous les moyens possibles, de préparer de l'anhydride adipique. Peut-être les dérivés alcoylés de l'acide adipique seront-ils susceptibles de se déshydrater? L. B.

**Sur l'acide tétraméthylsuccinique** (note préliminaire); **K. AUWERS** et **V. MEYER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2011). — Lorsqu'on traite l'α-bromo-isobutyrate d'éthyle par l'argent en poudre, on obtient, comme l'a indiqué Hell en 1877, au Congrès des naturalistes de Munich, deux acides isomériques dont l'un est fixe et dont l'autre distille dans un courant de vapeur d'eau, et qui répondent tous deux à la formule $C^8H^{14}O^4$ de l'acide tétraméthylsuccinique. Le premier, acide β, fond à 95°; l'autre, acide α, fond à 190°, mais le produit de la distillation dans la vapeur d'eau fond à 150° environ (Hell indique 146°,5 comme point de fusion de cet acide); c'est l'anhydride de l'acide, comme l'atteste son insolubilité dans la potasse froide; si on le chauffe avec de la potasse, il se dissout, et l'acide que séparent de la solution les acides minéraux fond à 190°.

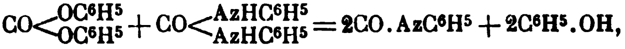
L'acide α est moins soluble dans l'eau que l'acide β; chauffé seul ou avec de l'eau, il répand une odeur de camphre. Chauffés avec du chlorure d'acétyle, les deux acides fournissent des anhydrides cristallisés, solubles à chaud dans le carbonate de sodium; l'acide chlorhydrique sépare les acides primitifs de ces solutions. L'anhydride de l'acide α est très volatil; il a également une forte odeur de camphre.

L'acide fusible à 190° est différent de l'acide paradiéthylsuccinique symétrique, qui fond à la même température, mais ne distille pas dans un courant de vapeur, et fournit, lorsqu'on le traite par le chlorure d'acétyle, un anhydride incristallisable. A. FB.

**Sur le carbonate de phényle; H. ECKENROTH** et **J. RÜCKEL** (*D. ch. G.* t. **23**, p. 693). — L'aniline réagit facilement sur le carbonate de phényle pour donner de la diphénylurée. Il suffit de chauffer les deux substances pendant quelques heures au réfrigérant à reflux. On obtient de même l'ortho et la p.-dicrésylurée, ainsi que la dinaphtylurée.

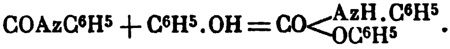
Tandis que le chlore et l'iode sont sans action sur le carbonate de phényle, le brome donne un produit de substitution $CO^3(C^6H^4Br)^2$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches soyeuses, fusibles à 169°.

Le carbonate de phényle et les urées aromatiques disubstituées réagissent molécule à molécule en donnant un phénol et un éther cyanique, d'après l'équation



$$CO{<}{\begin{matrix}OC^6H^5\\OC^6H^5\end{matrix}} + CO{<}{\begin{matrix}AzHC^6H^5\\AzHC^6H^5\end{matrix}} = 2CO.AzC^6H^5 + 2C^6H^5.OH,$$

puis, dans une seconde phase, le phénol et l'éther cyanique s'unissent pour donner un uréthane disubstitué



$$COAzC^6H^5 + C^6H^5.OH = CO{<}{\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\OC^6H^5\end{matrix}}.$$

Les auteurs n'ont pu isoler les premiers termes dans le cas de la diphénylurée, par suite du trop grand rapprochement des points d'ébullition du phénol et du cyanate de phényle (183° et 166°).

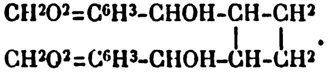
Au contraire, avec la p.-diphénylurée fusible à 260°, on obtient à la distillation un liquide ayant fortement l'odeur du cyanate de crésyle, et qui, au bout d'une quinzaine de jours, est à peu près complètement transformé en cristaux fusibles à 115° et ayant pour formule $C^{14}H^{13}AzO^2$ ; c'est l'éther phénylique de l'*acide p.-crésylcarbamique*.

L'o.-dicrésylurée fournit de même un isomère fusible à 92°, que l'on purifie également par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Avec la thiodiphénylurée, on devrait obtenir des produits analogues ; mais les auteurs n'ont pu isoler les nombreux corps qui se produisent dans la réaction. O. S. P.

**Sur la transformation des dérivés de l'allylbenzine en ceux de la propénylbenzine, leur dispersion et leur réfraction ; J.-F. EYKMAN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 855-864). — En comparant les indices de réfraction et d'autres propriétés physiques, l'auteur a déjà montré que l'on pouvait expliquer l'isomérie de certains dérivés allylbenzéniques par la position différente de la double liaison (*Bull.*, 3° série, t. **3**, p. 650) ; dans ce mémoire, il établit par les mêmes considérations la constitution de ces composés.

La *cubébine*, dont la formule brute est $C^{10}H^{10}O^3$, possède en réalité un poids moléculaire double (déterminé par la cryoscopie), ses propriétés chimiques la faisant considérer comme un oxysafrol $CH^2O^2_{(3.4)}=C^6H^3-C^3H^4OH_{(1)}$. Son pouvoir rotatoire lui attribue la chaîne latérale $CHOH.CH=CH^2$, puisqu'elle doit avoir un carbone asymétrique. On peut donc la représenter par une formule du genre de la suivante :



$$\begin{array}{l}CH^2O^2=C^6H^3-CHOH-CH-CH^2\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\quad\; |\\ CH^2O^2=C^6H^3-CHOH-CH-CH^2\end{array}.$$

Quant à l'*apiol* et l'*isapiol*, qui possèdent le même poids moléculaire, et dont les dispersions tendent à les faire considérer comme des dérivés allylique et propénylique, l'auteur a établi leur constitution en transformant, par la même réaction de la potasse alcoolique, le méthylchavicol en anéthol, le safrol en isosafrol, l'eugénol en iso-eugénol, c'est-à-dire les dérivés allyliques $CH^2-CH=CH^2$ en dérivés propyléniques $CH=CH.CH^3$, d'où il résulte pour ces deux composés les formules suivantes :

| | |
|---|---|
| Apiol ............ | $C^6H(CH-CH=CH^2)O^2CH^2(OCH^3)^2$ |
| Iso-apiol.......... | $C^6H(CH=CH-CH^3)O^2CH^2(OCH^3)^2$ |

O. S. P.

**Sur les éthylxylènes; J. STAHL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 988). — La plupart des composés mentionnés dans ce mémoire ayant été décrits dans un mémoire précédent de Jacobsen (*Bull.*, t. **47**, p. 126), nous ne mentionnerons que les nouveaux produits obtenus.

*Éthyl-m.-xylène* $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.3)}C^2H^5_{(4)}$. — Le mélange d'acides sulfurique et nitrique le transforme en un *dérivé trinitré* fusible à 127°. De même, avec le brome, il donne un *dérivé tribromé* cristallisant dans l'alcool en grandes aiguilles blanches fondant à 94-95°. L'acide nitrique étendu le transforme en *acide xylylique* fusible à 125°.

*Éthyl-p.-xylène* $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.4)}C^2H^5_{(5)}$.—Le *xylénol* correspondant à son dérivé sulfoné bout à 245° et se solidifie par refroidissement en aiguilles fusibles à 37° ; le chlorure ferrique ne le colore qu'en solution alcoolique. Dans cette préparation, il se produit, en outre, une petite quantité d'acide oxyxylylique $C^6H^2(CH^3)^2_{(1.4)}CO^2H_{(5)}.OH_{(6)}$, fondant à 140-142°, identique avec un acide déjà obtenu par Gunter (*Bull.*, t. **44**, p. 369) par l'action de la potasse sur l'acide bromoxylylique. De là résulte, pour le dérivé sulfoné, la constitution $C^6H^2(CH^3)^2_{(1.4)}.C^2H^5_{(5)}.SO^3H_{(6)}$.

Par oxydation avec l'acide nitrique étendu, l'éthyl p.-xylène donne de l'acide isoxylylique, fondant à 132°.

*Ethyl-o.-xylène* $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.2)}(C^2H^5)_{(4)}$. — Son dérivé trinitré cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 121°; le dérivé tribromé fond à 93°. L'acide nitrique étendu le transforme en acide p.-xylylique fondant à 163°.

Par l'action du bromure d'éthyle sur le m.-xylène, en présence de chlorure d'aluminium, on obtient un mélange de deux dérivés éthylés, que l'on parvient à séparer à l'état de sulfamides.

La première, qui cristallise en fines aiguilles fusibles à 126°, correspond au composé $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.3)}C^2H^5_{(5)}$, car, par oxydation, il donne de l'acide mésitylénique. L'hydrocarbure régénéré de la sulfamide bouillait à 188°.

La seconde sulfamide, cristallisée en prismes épais, fond à 122-123°, mais son point de fusion finit par s'élever à 148°. Elle correspond alors à l'hydrocarbure $C^6H^3(CH^3)^2_{(1.3)}C^2H^5_{(4)}$, dont le dérivé était déjà connu et qui donne à l'oxydation de l'acide xylylique fusible à 125°. O. S. P.

**Sur la préparation des sulfocyanates aromatiques; G. THURNAUER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 769). — L'auteur a préparé le sulfocyanate de p.-crésyle en soumettant à l'action d'un courant de chlorure de cyanogène le p.-crésylmercaptide de plomb en suspension dans l'alcool. Ce composé se présente sous forme d'une huile, d'odeur désagréable, bouillant à 240-250° et susceptible de cristalliser dans un mélange réfrigérant. Il se forme en même temps une petite quantité de disulfure de crésyle.

Au contraire, le bromure et l'iodure de cyanogène fournissent dans les mêmes conditions presqu'uniquement du disulfure, et il en est de même par l'action du chlorure de cyanogène sur le crésylmercaptide de sodium en solution aqueuse, alors qu'en opérant sur ce sel en suspension dans l'éther anhydre on obtient principalement le sulfocyanate.

Ces composés peuvent également s'obtenir d'après la réaction de Sandmeyer en faisant agir, à la température ordinaire, sur le chlorure diazoïque le sulfocyanate double de potassium et de cuivre $12CAzSK + (CAzS)^2Cu^2$, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote. On épuise alors la solution aqueuse avec de l'éther et celui-ci abandonne par évaporation le sulfocyanate.

Le sel orthocrésylique ainsi préparé est une huile d'odeur désagréable, bouillant à 243-246°.

Ces composés possèdent la propriété fâcheuse de causer sur la peau des démangeaisons persistantes qui ont forcé l'auteur de suspendre ici son travail. O. S. P.

**Sur la préparation de l'acide cinnamique et de ses homologues; L. CLAISEN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 976). — On obtient un très bon résultat en substituant dans la réaction de Perkin le sodium à l'anhydride acétique comme agent de condensation.

Dans l'éther acétique (absolument sec et exempt d'alcool) on introduit la quantité théorique de sodium en fil mince en refroidissant à 0°, puis on verse goutte à goutte l'aldéhyde benzylique. Lorsque la réaction est terminée, on neutralise par l'acide acétique, on étend d'eau et on rectifie la couche supérieure d'éther cinnamique. Le rendement atteint 100 à 110 0/0 du poids de l'aldéhyde employée.

Avec l'éthylate de sodium sec il se produit en même temps de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque et ces composés se forment presqu'uniquement par l'action de l'éthylate en solution alcoolique.

Ce mode de condensation est du reste général. Avec l'éther butyrique l'auteur a obtenu de même de l'éther benzalbutyrique.

Le mode d'action du sodium peut s'expliquer en admettant qu'il se forme d'abord avec l'éther acétique et l'aldéhyde benzylique le dérivé sodé de l'éther phényllactique $C^6H^5.CH(ONa).CH^2.CO^2C^2H^5$ qui après l'addition d'acide acétique, se détruit à la distillation en perdant une molécule d'eau. O. S. P.

**Sur l'acide isocinnamique; C. LIEBERMANN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 512). — L'acide isocinnamique dissous dans 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique concentré, et abandonné pendant un quart d'heure à la température de 50°, est transformé intégralement en acide cinnamique.

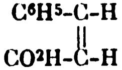
L'iode en solution sulfocarbonique donne le même résultat.

L'anhydride acétique à 220° transforme l'acide isocinnamique en anhydride cinnamique.

L'isocinnamate d'argent et l'iodure de méthyle donnent naissance à l'éther isocinnamique, tandis que l'acide isocinnamique traité en solution méthylique par l'acide chlorhydrique sec fournit de l'éther cinnamique.

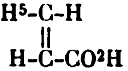
La vapeur d'eau surchauffée transforme l'acide isocinnamique partiellement en styrol et acide cinnamique.

L'auteur représente les deux acides cinnamiques par les deux formules :



$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C\text{-}H \\ \| \\ CO^2H\text{-}C\text{-}H \end{matrix}$$

Acide isocinnamique.



$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C\text{-}H \\ \| \\ H\text{-}C\text{-}CO^2H \end{matrix}$$

Acide cinnamique. L. BV.

**Sur quelques dérivés du chlorure de p.-cyanobenzyle**; **H. K. GÜNTHER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1058). — Le chlorure de p.-cyanobenzyle, chauffé à 130° avec un peu plus de son poids de phtalimide potassique jusqu'à ce que la masse devienne complètement dure, se transforme en *cyanobenzylphtalimide* $CAz.C^6H^4.CH^2.Az{=}C^8H^4O^2$ que l'on isole en épuisant le produit par l'eau bouillante et faisant cristalliser dans l'acide acétique le résidu insoluble. Il se présente sous la forme de tables jaunâtres se rapportant au système triclinique et fusibles à 183-184°.

La lessive de soude le transforme en *acide p.-carboxybenzylphtalamique* $CO^2H.C^6H^4.CH^2.AzH.CO.C^6H^4.CO^2H$, très soluble dans les divers dissolvants et fondant à 255°.

Cet acide résiste à l'action de l'acide chlorhydrique chauffé au réfrigérant à reflux, mais en tube scellé à 200°, il se dédouble en acides phtalique et *benzylamine p.-carbonique*

$$CO^2H.C^6H^4.CH^2.AzH^2.$$

Celui-ci donne un chlorhydrate très bien cristallisé, ainsi que le chloraurate, tandis que le chloroplatinate est un précipité amorphe. Par l'action de l'acide nitreux les auteurs n'ont pu le transformer en *acide p.-oxyméthylbenzoïque* $CH^2OH.C^6H^4.CO^2H$, mais en faisant bouillir pendant quelques heures avec la lessive de potasse le chlorure de p.-cyanobenzyle, ils ont obtenu un composé cristallisé, insoluble dans les dissolvants organiques, sauf l'alcool, soluble dans les alcalis, et que l'on doit considérer comme l'éther correspondant à cet acide $CO^2H\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$, ainsi qu'il résulte de son analyse et de celle de son sel d'argent.

O. S. P.

**Sur deux acides résultant de l'action du chlorure d'étain sur l'acide m.-hydrazobenzoïque**; **R. KUSSEROW** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 912). — En réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique l'acide m.-azoxybenzoïque ou l'acide m.-azobenzoïque, Griess, puis Schultz, ont seulement obtenu de l'acide diamidodiphénique; l'auteur a trouvé en outre dans la réduction de l'acide m.-hydrazobenzoïque par le chlorure stanneux deux acides qui restent insolubles, alors que l'acide diamidodiphénique se dissout facilement. On les isole en reprenant le résidu par une lessive de soude à l'ébullition et faisant cristalliser leurs sels de sodium.

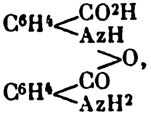
Il se dépose d'abord par le refroidissement le sel d'un acide de formule $C^{14}H^{12}Az^2O^4$. Cet acide, très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, est déplacé de son sel de sodium par l'hydrogène sulfuré. Il fond au delà de 290°, est monobasique et se dissout également dans les acides.

Le sel de sodium $C^{14}H^{11}Az^2O^4Na.4H^2O$ est peu soluble dans l'eau froide, celui de baryum cristallise avec $2H^2O$, celui d'argent brunit facilement à la lumière. Le chlorhydrate $C^{14}H^{12}Az^2O^4,HCl$ est décomposé à froid par l'eau, ainsi que le bromhydrate, tandis que le sulfate ne l'est qu'à l'ébullition.

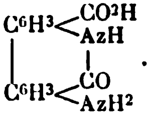
Cet acide paraît très stable; l'acide iodhydrique à 170°, pas plus que la lessive de soude et la poudre de zinc ne l'attaquent. Il donne facilement un dérivé diazoïque, ainsi que l'hydrazine correspondante.

Le second acide, dont le sel de sodium cristallise en dernier lieu, a pour formule $C^{14}H^{10}Az^2O^3$ ; il est aussi monobasique et s'unit également à une seule molécule d'acide chlorhydrique, mais l'hydrogène sulfuré ne le précipite pas de ses solutions alcalines.

L'auteur propose, sous toutes réserves, pour ces deux acides, les constitutions suivantes :



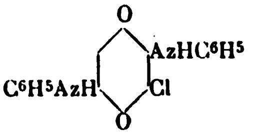
$$\begin{array}{l} C^6H^4\!<\!\begin{array}{l}CO^2H\\AzH\end{array} \\ \qquad\quad >O, \\ C^6H^4\!<\!\begin{array}{l}CO\\AzH^2\end{array}\end{array}$$



$$\begin{array}{l} C^6H^3\!<\!\begin{array}{l}CO^2H\\AzH\end{array} \\ \;| \qquad\quad | \quad . \\ C^6H^3\!<\!\begin{array}{l}CO\\AzH^2\end{array}\end{array}$$

O. S. P.

**Sur les quinone-imides et les amido-quinones; F. KEHRMANN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 897). — Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps la chloro-p.-dioxyquinone avec une solution alcoolique d'aniline, on obtient par refroidissement de petits cristaux bruns de *chlorodianilidoquinone* fusibles avec décomposition à 260-265° et déjà obtenus par Niemeyer en partant de la m.-dichloroquinone $C^6H^2O^2_{(1.4)}Cl^2_{(2.6)}$. Leur constitution doit être exprimée par la formule



Au contraire en traitant par l'acétate d'aniline une solution acétique de chloro-p.-dioxyquinone, on a un composé isomère fondant à 240°. Ce produit se dissout dans les alcalis très étendus en donnant un sel soluble dans l'eau, mais insoluble dans un excès d'alcali. Il se dissout au contraire facilement dans la potasse alcoolique qui le décompose à l'ébullition en lui enlevant de l'aniline. Il se produit d'abord un composé de formule $C^{12}H^{8}ClAzO^{3}$ qui, par l'action prolongée de la potasse alcoolique, perd une seconde molécule d'aniline en régénérant la chlorodioxyquinone. Le corps $C^{18}H^{13}ClAz^{2}O^{2}$ fusible à 240° doit être considéré comme un dérivé chloro-diphénylé de l'amidoquinone-imide

$$C^{6}HClO.AzC^{6}H^{5}.OH.AzHC^{6}H^{5}.$$

Mais les positions des radicaux substituants n'ont pu être déterminées avec exactitude. O. S. P.

**Sur quelques phtalimides substituées et leur transformation en amines primaires ; A. NEUMANN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 994). — En chauffant à 100° un mélange intime de phtalimide potassique et de bromure de désyle $C^{6}H^{5}COCHBrC^{6}H^{5}$, on obtient la *désylphtalimide*, corps presque insoluble dans l'alcool, fusible à 157-158°. Chauffée avec une lessive de soude au bain-marie, elle fixe une molécule d'eau en donnant l'*acide désylphtalamique* $C^{6}H^{5}.CO.CH{<}\begin{array}{l}C^{6}H^{5}\\AzH.CO.C^{6}H^{4}.CO^{2}H\end{array}$ qui fond à 168°.

L'acide chlorhydrique le dédouble en acide phtalique et *désylamine*. Le chlorhydrate de la base insoluble dans l'acide chlorhydrique fond à 210° ; la base libre est facilement décomposable ; elle donne un picrate et un chloroplatinate très bien cristallisés.

Elle paraît identique avec le produit que Braun a obtenu (*Bull.* 3e série, t. **2**, p. 442) en réduisant par le chlorure stanneux la monoxime du benzile.

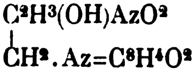
Avec le bromure d'isoamyle et la phtalimide potassique, on obtient en tube scellé vers 100° l'*amylphtalimide*

$$(CH^{3})^{2}{=}CH{-}CH^{2}{-}CH^{2}{-}Az{=}C^{8}H^{4}O^{2},$$

que l'on isole en épuisant par le sulfure de carbone. Ce corps bout à 307-308° et cristallise par refroidissement. Il donne de même que le composé précédent, de l'acide *isoamylphtalamique* (point de fusion 114-115°) et de l'*isoamylamine*.

De même avec le bromure d'isobutyle et le bromure d'allyle on obtient l'*isobutylphtalimide* (qui bout à 293-295° et fond à 93°) et l'*allylphtalimide* (point d'ébull. 295°, point de fusion 70°). Ces composés donnent lieu aux mêmes réactions que les précédents.

L'allylphtalimide donne en outre avec le chlore et le brome des produits d'addition $C^{11}H^9AzO^2Cl^2$ fusible à 93° et $C^{11}H^9AzO^2Br^2$ (113-114°).

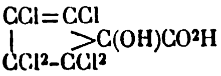
Avec l'acide nitreux elle semble d'abord fournir un dérivé dinitré la dinitropropylphtalimide, qui se détruit au contact de l'eau en donnant l'oxynitropropylphtalimide  $\begin{array}{l} C^2H^3(OH)AzO^2 \\ | \\ CH^2.Az{=}C^8H^4O^2 \end{array}$ corps cristallisé en lamelles blanches fusibles à 172-173°.

Enfin avec l'iodure de méthylène la phtalimide potassique réagit de même. La méthylènediphtalimide $CH^2{=}(Az{=}C^8H^4O^2)^2$ fond à 226°. Son dédoublement par l'acide chlorhydrique n'a formé que des produits résineux avec de l'acide phtalique et du chlorhydrate d'ammoniaque. O. S. P.

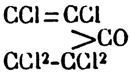
**Action du chlore sur la pyrocatéchine et l'orthoamidophénol; T. ZINCKE et F. KÜSTER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 812). — Dans de précédents mémoires (*Bull.* 3° série, t. **1**, p. 329 et t. **2**, p. 447) les auteurs ont montré que l'acide $C^5Cl^6(OH)CO^2H$, qu'ils ont obtenu par l'action du chlore sur la pyrocatéchine ou l'o.-amidophénol, se transforme sous l'action de la chaleur en un isomère.

Cet acide fournit des dérivés analogues à ceux du premier, c'est-à-dire par oxydation une acétone $C^5Cl^6O$, et par l'action des alcalis sur celle-ci un acide $C^4Cl^5CO^2H$.

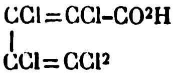
Ayant établi pour le premier acide et pour ses dérivés les formules de constitution suivantes :



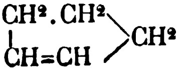
$$\begin{array}{l} CCl{=}CCl \\ | \qquad\quad >C(OH)CO^2H \\ CCl^2{-}CCl^2 \end{array}$$

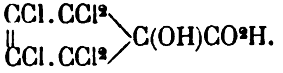


$$\begin{array}{l} CCl{=}CCl \\ \qquad\quad >CO \\ CCl^2{-}CCl^2 \end{array}$$



$$\begin{array}{l} CCl{=}CCl{-}CO^2H \\ | \\ CCl{=}CCl^2 \end{array} ,$$

on peut attribuer aux autres une isomérie géométrique (stéréochimique) ou chimique. La 1re hypothèse se trouve écartée par ce fait que les deux acides différents devraient fournir la même acétone, ce qui n'a pas lieu. La non-identité des acides $C^4Cl^5CO^2H$ ne peut également s'expliquer qu'en admettant dans les deux acides primitifs le même noyau  $\begin{array}{l} CH^2.CH^2 \\ | \qquad\qquad >CH^2 \\ CH{=}CH \end{array}$ dans lequel les groupes substituants seraient différemment placés.

La constitution du second acide, qui fond à 186°, doit être exprimée par la formule  $\left.\begin{matrix}CCl.CCl^2\\ \|\\ CCl.CCl^2\end{matrix}\right> C(OH)CO^2H$. Cet acide est beaucoup plus soluble dans l'eau que son isomère; il donne un dérivé acétylé $C^5Cl^6(OC^2H^3O)CO^2H$ fusible à 130° et dont l'éther méthylique fond à 119°. L'acétone correspondante $C^5Cl^6O$ fond à 92°. Traité par le perchlorure de phosphore, il fournit un éther phosphorique $C^5Cl^6<\begin{matrix}OPO(OH)^2\\ CO^2H\end{matrix}$ en même temps que l'acétone $C^5Cl^6O$. O. S. P.

**Sur l'acide dipyrogallopropionique; C. BÖTTINGER** (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 1093). — La propriété de la *pyrogallol-benzéine* signalée par Dœbner et Förster, de se dissoudre dans les alcalis avec une magnifique couleur de bleuet, est aussi caractéristique de l'acide dipyrogallol-propionique décrit autrefois par l'auteur.

Cet acide peut s'emparer au maximum de quatre groupes acétyle, de même que la pyrogallol-benzéine. Lorsqu'on fait bouillir sa solution rouge avec du zinc en poudre et de l'acide acétique, il y a décoloration, mais la solution incolore, additionnée d'un excès de lessive de soude, devient bleue en absorbant de l'oxygène.

Ce produit incolore est l'acide dipyrogallol-propionique, tandis que le composé rouge est son produit d'oxydation renfermant deux atomes d'hydrogène en moins. F. R.

**Sur les matières colorantes de la résorcine et de l'orcine; R. NIETZKI et H. MAECKLER** (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 718). — Les auteurs, pour faire suite à leurs recherches sur les matières colorantes de la résorcine de Weselsky, ont étudié les composés préparés par Weselsky et Benedikt au moyen des éthers de la résorcine et de l'orcine.

Ces derniers avaient obtenu, en traitant les éthers mono- et diéthyliques de la résorcine en solution dans l'éther par de l'acide nitrique renfermant de l'acide nitreux, deux composés présentant des solubilités différentes dans l'éther.

Le produit le plus soluble dans l'éther n'a jamais pu être obtenu par les auteurs au moyen de l'éther diéthylique; il se forme par contre facilement au moyen de l'éther monoéthylique. Il possède la formule brute donnée par Weselsky et Benedikt, et n'est autre que l'*éther monoéthylique de la résorufine* $C^{12}H^6AzO^3C^2H^5$.

Quant au second composé, dont la formule serait $C^{24}H^{20}AzO^6$, les auteurs n'ont pas pu l'obtenir.

En traitant l'orcine en solution dans l'éther par l'acide nitrique fumant, Weselsky avait obtenu une matière colorante soluble dans les alcalis avec une couleur rouge et possédant la formule $C^{14}H^{11}AzO^{3}$; et d'après les recherches des auteurs, cette substance doit être considérée comme une *résorufine diméthylée* $C^{12}H^{5}(CH^{3})^{2}AzO^{3}$, pour laquelle ils proposent le nom d' « *orcirufine* ».

Son dérivé *monoacétylé* $C^{14}H^{10}AzO^{3}.C^{2}H^{3}O$ cristallise dans l'alcool ou la benzine en aiguilles jaune-orange, fusibles à 204°.

L'*éther monoéthylique*, préparé par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent, cristallise dans l'alcool en aiguilles fines, rouge-jaune, fusibles à 269°.

La matière colorante de Liebermann, qui se forme par l'action de l'acide sulfurique renfermant de l'acide nitreux sur la résorcine et qui n'avait, du reste, pu être obtenue à l'état cristallisé, serait constituée par de l'orcirufine impure. Elle se forme aussi lorsqu'on chauffe la nitroso-orcine avec de l'orcine en solution dans l'acide sulfurique.

Les auteurs décrivent à cette occasion la *nitroso-orcine* $C^{7}H^{7}O^{2}.AzO$ qu'ils ont obtenue par l'action du nitrite d'amyle sur une solution alcoolique d'orcine, en présence de soude caustique et en évitant toute élévation de température. Le *sel de sodium* se sépare en une bouillie cristalline rouge. La nitroso-orcine préparée par cette méthode cristallise facilement dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 157°, tandis que par la méthode de Krämer on n'obtient qu'un produit impur.

Les auteurs ont déjà montré que la quinone-chlorimide $O.C^{6}H^{4}AzCl$ réagit sur la résorcine en donnant naissance à de la résorufine lorsqu'on chauffe ces deux corps en solution concentrée dans l'acide sulfurique.

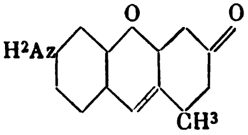
La quinone-dichlorimide $ClAzC^{6}H^{4}AzCl$ ne donne pas dans ces conditions de matière colorante avec la résorcine; elle en fournit cependant mais en petite quantité, et accompagnée de produits secondaires qui rendent la purification difficile, lorsqu'on fait la réaction en solution alcoolique.

Avec l'orcine, par contre, la réaction est nette; on obtient une base $C^{13}H^{10}Az^{2}O^{2}$, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool avec une couleur rouge-violet.

La solution de ses sels présente une coloration et une fluorescence semblables à celles des solutions alcalines de résorufine et d'orcirufine.

Cette base donne un dérivé *monoacétylé* $C^{13}H^{9}Az^{2}O^{2}.C^{2}H^{3}O$ qui cristallise dans l'aniline en aiguilles brunes et qui n'est ni basique ni acide.

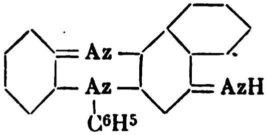
D'après ses propriétés et sa composition, cette base doit être dans un certain rapport avec la résorufine ; la formule



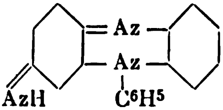
exprimerait le mieux sa constitution. Le fait qu'elle ne fournit qu'un dérivé monoacétylé et qu'elle donne par l'action de l'acide nitreux une combinaison diazoïque susceptible de se combiner aux acides naphtolsulfonés vient à l'appui de cette hypothèse.

Les auteurs proposent de désigner cette nouvelle matière colorante par le nom de « *orcirufamine* » et le dérivé analogue de la résorcine par celui de « *résorufamine* ». F. R.

**Sur les indulines ; O. FISCHER** et **E. HEPP** (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 838). — Les auteurs ont prouvé que l'induline la plus simple de la série de la naphtaline, la rosinduline, possède la constitution



On devait s'attendre à trouver dans la série de la benzine une induline constituée d'une manière analogue



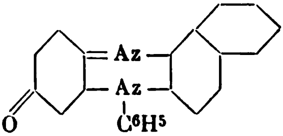
Les auteurs croyent avoir entre les mains cette substance-type des indulines et veulent s'en réserver l'étude par cette communication préliminaire.

D'après un brevet allemand (D. R. P. n° 50534), on obtient une induline $C^{24}H^{18}Az^4$ en chauffant peu de temps de l'amidoazobenzine avec une grande quantité de chlorhydrate d'aniline ; les auteurs ont obtenu d'une manière analogue l'induline $C^{18}H^{13}Az^3$. Ils chauffent un mélange de 160 grammes d'amidoazobenzine, 400 grammes d'aniline et 820 grammes de chlorhydrate d'aniline jusqu'à coloration bleue ; il se forme dans ces conditions un mélange des deux indulines ci-dessus, qu'on sépare d'abord au moyen de leurs acétates, puis en utilisant les différentes solubilités des bases dans la benzine.

L'induline $C^{18}H^{13}Az^{3}$ cristallise dans la benzine en aiguilles à reflets verdâtres, fusibles à 135° ; elle se dissout dans l'éther, la benzine et l'alcool avec la coloration de la fuchsine.

Ses sels sont facilement solubles, ils teignent les fibres en violet-rouge.

On sait que dans la fusion de l'amidoazobenzine il se forme une quantité assez considérable de paraphénylène-diamine, qui disparaît lorsqu'on chauffe longtemps et qui doit concourir à la formation des indulines bleues. Les auteurs ont étudié l'action de la p.-phénylènediamine sur la phénylrosinduline, et ils ont obtenu en la chauffant sous pression à 160° en solution alcoolique avec de la p.-phénylène-diamine et du chlorhydrate, une nouvelle base qui est une *amidophénylrosinduline*. Lorsqu'on chauffe cette substance sous pression à 180° avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, additionné de quelques centimètres cubes d'acide acétique, elle se scinde d'une manière nette en p.-phénylènediamine et *rosindone*



ce qui établit sa constitution.

Les auteurs se proposent de traiter prochainement d'une manière générale la question des indulines, dans laquelle ils prendront aussi en considération les indulines solubles à l'eau découvertes par Caro, et qui prennent naissance lorsqu'on chauffe en solution aqueuse neutre le chlorhydrate d'amidoazobenzine avec du chlorhydrate d'aniline. F. R.

**Sur quelques nouveaux dérivés du diphényle; E. TAÜBER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 794). — Lorsque l'on traite par le nitrate de potasse en quantité théorique une solution de benzidine dans l'acide sulfurique concentré, en maintenant la température vers 15°, au lieu d'obtenir l'o.-dinitrobenzidine connue depuis longtemps déjà, il se produit de la m.-dinitrobenzidine. On l'obtient à l'état de pureté en filtrant le produit brut de la réaction après l'avoir étendu d'eau, précipitant, par la soude ou l'ammoniaque, la base, que l'on décolore ensuite en solution chlorhydrique par le noir animal. La base libre, purifiée par cristallisation dans l'alcool, cristallise en lamelles jaunâtres fusibles à 214°. Son sulfate est assez soluble dans l'eau froide.

Si l'on emploie une seule molécule de nitrate pour une de benzidine, on obtient un dérivé m.-mononitré dont le sulfate cristallise lorsque l'on ajoute de l'eau à la solution sulfurique. Ce sulfate renferme une demi-molécule d'eau, qu'il ne perd qu'à haute température et en se décomposant partiellement. Il est beaucoup moins soluble que le sel précédent. La base, mise en liberté par l'addition d'ammoniaque à une solution chaude du sel, cristallise par refroidissement en aiguilles rouges, ressemblant à l'acide chromique et fusibles à 143°.

La m.-dinitrobenzidine est facilement réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique en donnant une diamidobenzidine, base fusible à 165°, facilement altérable à l'air. Ses sels sont tous facilement solubles dans l'eau. Elle ne se combine pas aux o.-diacétones et se comporte vis-à-vis de l'acide nitreux ou des chlorures diazoïques comme une métadiamine.

Il en est de même de la monoamidobenzidine qui cristallise en aiguilles fusibles à 134°. O. S. P.

**Sur quelques dérivés de la dichloronaphtaline** (1.3); **P. T. CLÈVE** (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 954). — La *dichloronaphtaline* 1.3 a été préparée par décomposition du dérivé diazoïque de la dichloronaphtylamine. Elle distille à 291° sous 775 millimètres de pression.

En faisant agir le chlore à la température ordinaire sur une solution de dichloronaphtaline dans le chloroforme, on obtient la *trichloronaphtaline* 1.3.4 fusible à 92°, identique à celle qui a été préparée précédemment par l'auteur en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur le dichloronaphtol 1.3.4.

La dichloronaphtaline fournit, par l'oxydation à froid au moyen de l'acide chromique en solution acétique, de l'acide phtalique et de la *monochloronaphtoquinone* $C^{10}H^{5}ClO^{2}$ fusible à 115°, en longues aiguilles jaunes, dont l'*anilide* $C^{10}H^{4}(AzH.C^{6}H^{5})ClO^{2}$ est en aiguilles rouges fusibles à 207° et l'*oxime* $C^{10}H^{5}ClO.AzOH$ en aiguilles jaunes, fusibles vers 200° en se décomposant. Cette dernière est facilement soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable ; son sel de *sodium* est en petites aiguilles jaunes, facilement solubles dans l'eau chaude, il renferme $2H^{2}O$.

Un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique réagit énergiquement sur la dichloronaphtaline 1.3 pour donner deux isomères.

*Dinitrodichloronaphtaline* I $C^{10}H^{4}(AzO^{2})^{2}Cl^{2}$. — Elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, fines, renfermant de l'acide acétique de cristallisation et fondant à 150°; elle est facilement soluble dans la benzine et se dissout sans être attaquée dans une solution d'acide chromique dans l'acide acétique.

*Dinitrodichloronaphtaline* II. On la retire des eaux de filtration de la précédente ; elle cristallise en aiguilles difficilement solubles dans l'alcool, fusibles à 158°, insolubles dans une lessive de soude. Elle fournit de même que la précédente, par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique, la même trinitrodichloronaphtaline.

*Trinitrodichloronaphtaline* $C^{10}H^{3}(AzO^{2})^{3}Cl^{2}$. — Ce composé, facilement soluble dans l'acide acétique bouillant, cristallise en aiguilles jaune-pâle, fusibles à 178°, difficilement solubles dans l'alcool. Il a été obtenu antérieurement par Widman au moyen de l'α-dichloronaphtaline.

Chauffée avec de l'ammoniaque alcoolique au bain-marie, elle fournit une *amidochlorotrinitronaphtaline* $C^{10}H^{3}(AzH^{2})Cl(AzO^{2})^{3}$, aiguilles jaune-citron, cristallisant dans l'alcool avec une molécule d'alcool de cristallisation, fusibles à 252°.

L'*anilidochlorotrinitronaphtaline* $C^{10}H^{3}(AzH.C^{6}H^{5})Cl(AzO^{2})^{3}$ correspondante est en écailles rouges, fusibles vers 230°.

Chauffée avec une lessive de soude et une petite quantité d'alcool, la trinitrodichloronaphtaline se dissout facilement et fournit le sel de sodium du *trinitrochloronaphtol*

$$C^{10}H^{3}(AzO^{2})^{3}ClOH,$$

qui est lui-même facilement soluble dans l'alcool et cristallise dans l'acide acétique avec 1 molécule d'acide de cristallisation; il se présente sous la forme d'aiguilles jaune-pâle, fusibles à 156° en se décomposant.

Ce dérivé est un acide fort, dont le sel de *baryum*

$$[C^{10}H^{3}(AzO^{2})^{3}ClO]^{2}Ba + 2H^{2}O$$

est en petites aiguilles rouge-brique, très difficilement solubles dans l'eau chaude ; le sel de *potassium* ainsi que les sels d'*argent* et de *plomb* sont difficilement solubles dans l'eau ; le sel de calcium est en feuillets minces ; il est beaucoup plus facilement soluble dans l'eau que le sel de baryum. F. R.

**Sur l'acide nitronaphtaline-sulfoné** (1.4) ; **P.-T. CLÈVE** (*D. ch.* G., 1890, t. **23**, p. 958). — Lorsqu'on nitre l'acide naphtaline-α-sulfoné, il se forme comme produit principal de l'acide nitronaphtaline-sulfoné 1.5, et en plus petite quantité les acides 1.8 et 1.4.

L'auteur a réussi à isoler de ce mélange l'acide 1.4 sous la forme de son *chlorure*, fusible à 99°.

Cet acide est facilement soluble ; son sel de *potassium* $C^{10}H^6AzO^2SO^3K$ cristallise en aiguilles anhydres, argentées, facilement solubles dans l'eau chaude, difficilement solubles dans l'eau froide.

*Sel de sodium* $C^{10}H^6AzO^2SO^3Na + H^2O$, aiguilles facilement solubles.

*Sel de calcium*, feuillets argentés, renfermant $2H^2O$, solubles dans 37 parties d'eau à 17° et dans 16 parties d'eau à 100°.

*Sel de baryum*, aiguilles renfermant $1H^2O$, solubles dans 66 parties d'eau froide et dans 33 parties d'eau chaude.

*Sel de plomb*. — Il est facilement soluble et cristallise avec $6H^2O$.

L'*éther éthylique* cristallise en gros prismes fusibles à 93°, et l'*éther méthylique* en aiguilles difficilement solubles dans l'alcool, fusibles à 117°.

Le *chlorure* cristallise dans le chloroforme en gros prismes jaunes fusibles vers 99°.

L'*amide* paraît être dimorphe ; elle cristallise en petits octaèdres ou en écailles fusibles à 188°.

En faisant bouillir une solution du chlorure dans l'acide acétique cristallisable avec de l'acide iodhydrique, il se forme un *disulfure* $(C^{10}H^6AzO^2)^2S^2$, qui cristallise en écailles très difficilement solubles, vert-jaune, fusibles à 186°.

*Acide amidonaphtaline-sulfoné* (1.4). — Il prend naissance par réduction de l'acide ci-dessus au moyen du sulfure d'ammonium et cristallise en gros feuillets renfermant $4H^2O$.

*Sel de sodium*. — Il cristallise avec $4H^2O$ et est identique au sel de sodium de l'acide naphtionique.

Son *amide* est en aiguilles jaunes fusibles à 206°. Elle donne un dérivé acétylé $C^{10}H^6(AzH.CO.CH^3)SO^2AzH^2$, cristallisant dans l'alcool en aiguilles incolores fusibles vers 241°. F. R.

**Sur l'acide chloronaphtaline-sulfoné** (1.8) ; **P.-T. CLÈVE** (*D. ch.* G., 1890, t. **23**, p. 962). — On obtient, par l'action du pentachlorure de phosphore sur le sel de potassium de l'acide nitrosulfoné 1.8, en présence de sulfure de carbone, le *chlorure de l'acide chloronaphtaline-sulfoné* (1.8). Ce chlorure fond à 101° après cristallisation dans la benzine, le chloroforme ou l'acide acétique cristallisable. Chauffé avec de l'eau à 140-150°, il est lentement saponifié et en grande partie décomposé avec formation d'acide sulfurique.

Son *sel de potassium* est en prismes incolores, facilement solubles.

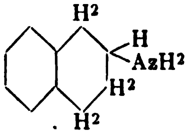
Le *sel de baryum* $(C^{10}H^{6}ClSO^{3})^{2}Ba + 2$ aq. est en écailles nacrées, assez facilement solubles.

L'*éther éthylique* cristallise dans l'alcool en tables hexagonales, incolores, fusibles à 67°,5 ; l'*éther méthylique*, en aiguilles difficilement solubles, incolores, fusibles à 70°.

L'*amide*, difficilement soluble dans l'alcool, cristallise en gros prismes brillants, fusibles vers 196-197°.

En chauffant le chlorure en solution acétique avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, on obtient un *disulfure* $(C^{10}H^{6}Cl)^{2}S^{2}$, qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 110°. F. R.

**Sur les tétrahydro-β-naphtylamines ac : et ar : ; E. BAMBERGER** et **M. KITSCHELT** (*D. ch.* G., 1890, t. **23**, p. 876 ; voir les mémoires précédents de Bamberger). — La *tétrahydro-β-naphtylamine ac :*



a été préparée par la méthode ordinaire en employant pour la réduction, sur 15 grammes de naphtylamine, 20 grammes de sodium. Il est à remarquer que si l'on augmente la proportion de sodium, il se forme une plus grande quantité du dérivé ar : au préjudice de l'autre isomère. Le produit de la réaction, après avoir été dissous dans la ligroïne, est traité par l'acide carbonique ; puis le carbonate obtenu est dissout dans l'acide acétique à 5-8 0/0 pour le débarrasser du dérivé ar : qui l'accompagne et qui reste sous la forme d'une huile facile à séparer. Le reste du traitement a déjà été indiqué dans les mémoires précédents.

Les auteurs ont préparé les dérivés suivants :

*Acétate* $C^{10}H^{11}AzH^{2}.CH^{3}COOH$. — Il se présente sous la forme de cristaux épais, limpides, fusibles à 155,5-156° ; il est difficilement soluble dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool, plus facilement soluble dans l'eau.

*Nitrate* $C^{10}H^{11}AzH^{2}.HAzO^{3}$. — Il cristallise en feuillets blancs qui se séparent par addition de nitrate ou d'acide nitrique à la solution des sels plus solubles. Il est difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude, et fond à 210-212°. Chauffé à 200°, il se décompose avec explosion.

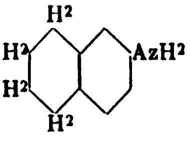
*Benzylidènetétrahydro-β-naphtylamine ac :* $C^6H^5.CH{=}AzC^{10}H^{11}$. — On l'obtient en chauffant au bain-marie 6 grammes du carbonate de la base avec 2 grammes d'aldéhyde benzylique. Elle cristallise dans l'alcool en feuillets incolores, brillants, fusibles à 51,5-52°, facilement solubles dans la ligroïne, l'éther, la benzine, l'alcool bouillant, insolubles dans l'eau. Ce composé, très stable envers les alcalis, ne résiste pas à l'action des acides, qui régénèrent ses composants.

En oxydant la tétrahydro-β-naphtylamine ac : par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu, les auteurs ont obtenu, entre autres produits d'oxydation, de l'α-naphtoquinone et de l'α-naphtol ; ce résultat surprenant pourrait peut-être s'expliquer en supposant la formation de la dihydronaphtaline, qui peut s'oxyder en partie en α-naphtol et en partie en α-naphtoquinone. On sait, en effet, par les publications antérieures (*D. ch.* G., t. **21**, p. 1117 et 859), que la β-hydronaphtylamine ac : se décompose dans certaines conditions en dihydronaphtaline et ammoniaque.

On retrouve, en outre, dans les produits d'oxydation, de l'acide phtalique.

Oxydée par l'acide nitrique étendu, la tétrahydro-β-naphtylamine ac : donne de la naphtaline, de l'acide phtalique et d'autres corps, parmi lesquels l'un volatil a une odeur de cannelle.

*Tétrahydro-β-naphtylamine ar :*



— Le produit de la réduction qu'on retire, après distillation du dissolvant, de la couche renfermant l'alcool amylique additionnée d'acide chlorhydrique, et qui est constitué par un mélange des chlorhydrates de β-naphtylamine et de ses deux dérivés hydrogénés, est dissous dans l'eau, puis additionné avec précaution et jusqu'à réaction presque alcaline de lessive de soude. Dans ce traitement, les bases aromatiques sont déplacées, tandis que le dérivé ac : reste en solution. On distille avec la vapeur d'eau, on concentre la portion distillée, après l'avoir additionnée d'acide chlorhydrique, on traite par un alcali, on extrait à l'éther et on sèche sur la potasse caustique. L'éther étant distillé, le résidu est repris par de la ligroïne, puis traité par l'acide carbonique humide, de manière à éliminer une petite quantité de la base ac : qui l'accompagne encore. On filtre et on distille en recueillant la portion qui passe de 275 à 277°. Le produit qui se prend par le refroidissement est cristallisé à plusieurs reprises dans la ligroïne.

La tétrahydro-β-naphtylamine ar : ainsi obtenue cristallise en aiguilles ; elle est douée d'une faible odeur d'aniline, fond à 38° et distille à 275-277° sous 713 millimètres de pression. Elle ne se forme, du reste, qu'en fort petite quantité et se comporte dans ses réactions de la même manière que le dérivé α correspondant.

Elle donne, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, de l'acide adipique.

En faisant réagir l'acide nitreux sur cette base, puis décomposant par les acides minéraux le dérivé azoïque obtenu, les auteurs ont préparé le tétrahydro-β-naphtol correspondant, lequel cristallise dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 58° et distille à 275°.

Ce dérivé est identique à celui qu'on obtient en même temps que son isomère ac : par réduction du β-naphtol. F. R.

**Sur le β-tétrahydronaphtol ar :; E. BAMBERGER et KITSCHELT** (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 885). — Dans le traitement du β-naphtol par le sodium en présence d'alcool amylique bouillant, on obtient comme produit principal du β-tétrahydronaphtol ac : qui a déjà été décrit (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 197), mais il se forme toujours en même temps une petite quantité de l'isomère ar : On sépare ces deux dérivés l'un de l'autre en utilisant leurs différentes solubilités dans la lessive de soude étendue et leurs différentes volatilités avec le vapeur d'eau ; la modification ar : est soluble dans la soude étendue et dans la distillation avec la vapeur d'eau, c'est l'isomère ac : qui passe en premier lieu. Il se forme dans la réaction environ 8 0/0 du dérivé ar : et 30 0/0 du dérivé ac :

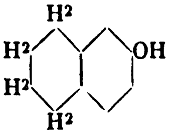
Le β-tétrahydronaphtol ar : cristallise en aiguilles argentées, fusibles à 58°, il distille à 275° sans décomposition; il est très facilement soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, le chloroforme et la ligroïne, difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude ; il possède l'odeur de la créosote.

Le chlorure de chaux le précipite de sa solution aqueuse en flocons blancs ; le perchlorure de fer le colore en vert-bleuâtre en provoquant la formation d'un trouble ; avec le chloroforme et la soude caustique, il donne une coloration vert-jaune.

Lorsqu'on dissout le β-tétrahydronaphtol dans l'acide sulfurique concentré et qu'on ajoute à la solution une parcelle de nitrite de sodium il se forme une jolie coloration rose, qui passe sous l'influence de la chaleur au rouge-violet.

Les propriétés du β-tétrahydronaphtol ar : sont celles d'un phénol et ressemblent beaucoup à celles du dérivé α.

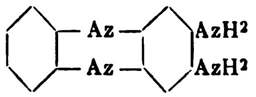
Sa constitution est exprimée par le schéma :



car il est identique au β-tétrahydronaphtol obtenu en partant de la β-tétranaphtylamine ar : dont la constitution est bien établie par sa transformation en acide adipique. F. R.

**Sur l'oxydation de l'o-phénylène-diamine** (II) ; **O. FISCHER** et **E. HEPP** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 841 ; voir *Bull.*, 1889, t. **1**, p. 813). — Les auteurs ont montré dans un précédent mémoire que l'o-phénylène-diamine fournit, par oxydation au moyen du perchlorure de fer, une *diamidophénazine ;* ils ont analysé les *chlorhydrate* et *sulfate* qui correspondent aux formules $C^{12}H^{10}Az^{4}HCl + 3aq$ et $(C^{12}H^{10}Az^{4})^{2}H^{2}SO^{4} + 3aq$.

D'après les diverses réactions qu'elle présente, la diamidophénazine serait une ortho-diamine ayant pour constitution :



Chauffée en tube scellé à 200° avec 10 parties d'acide chlorhydrique concentré, elle donne par élimination d'ammoniaque le chlorhydrate de dioxyphénazine en cristaux rouge-brun. La dioxyphénazine elle-même $C^{12}H^{8}Az^{2}O^{2}$ cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles jaune-rouge renfermant une demi-molécule $H^{2}O$.

La diamidophénazine se forme aussi par l'action de l'iodure de cyanogène sur l'o.-phénylène-diamine ; cette réaction avait été observée depuis longtemps par Hübner et Frerichs qui avaient décrit une base jaune donnant des sels rouges ; cette base a été reconnue par les auteurs identique à la leur.

On sait que les combinaisons amido-azoïques réagissent dans beaucoup de cas comme des oxydants (formation d'induline, de rosinduline, d'eurhodine). Les auteurs ont donc supposé qu'en faisant réagir de telles combinaisons sur l'o.-phénylène-diamine ou des o.-diamines analogues, ils obtiendraient des amidophénazines; mais l'expérience a montré qu'il se formait comme produit principal des monoamidophénazines.

En chauffant en tube scellé pendant cinq à six heures à 160°, une molécule d'o.-phénylène-diamine avec 1 molécule de chlorhydrate de benzine-azo-α-naphtylamine et 10 parties d'alcool absolu, ils ont obtenu une base fusible à 264°, qui n'est autre qu'une *α-amido-α-naphtophénazine* $C^{16}H^{11}Az^{3}$.

Cette base cristallise dans l'alcool en feuillets brillants ou en aiguilles fines; elle est insoluble dans l'eau et les alcalis, difficilement soluble à froid dans la benzine, l'éther et l'alcool; ses solutions sont douées d'une jolie fluorescence jaune-vert.

Chauffée sous pression à 180-200° pendant quelques heures avec 10 fois son poids d'acide chlorhydriqne concentré, elle fournit de l'ammoniaque et une combinaison $C^{16}H^{10}Az^{2}O$ possédant en même temps les fonctions d'une base et celle d'un phénol. Cette dernière combinaison, chauffée avec du zinc en poudre, donne de la naphtophénazine fusible à 142°. F. R.

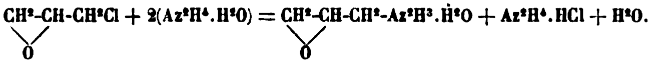
**Sur l'amidochrysène; E. BAMBERGER** et **C. BURGDORF** (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 1006). — Les auteurs annoncent qu'ils ont obtenu l'amidochrysène par réduction du nitrochrysène au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique en suivant la méthode ordinaire et qu'ils ont l'intention de publier prochainement un travail sur l'amidochrysène et quelques autres dérivés du chrysène.

Un récent travail de R. Abegg (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 792) qui dit n'avoir obtenu aucun résultat en essayant de réduire le nitrochrysène, soit par l'étain et l'acide chlorhydrique, soit par le zinc et les acides acétique ou chlorhydrique, les engage à faire cette communication. F. R.

**Synthèse du pyrazol; L. BALBIANO** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1103). — Dans deux récents mémoires sur l'action de l'éther diazoacétique sur l'éther acétylènedicarbonique (*Bull.*, 2e série, t. **2**, p. 254, Buchner a décrit un composé isomère de la glyoxaline qu'il suppose devoir être le pyrazol; l'auteur s'est proposé de préparer ce même pyrazol par un autre moyen et de comparer les deux produits obtenus.

Il fait réagir sur l'épichlorhydrine l'hydrate d'hydrazine

$(AzH^2)^2H^2O$, récemment découvert par M. Curtius. Cet hydrate d'hydrazine bout à 119°. Quand on le mélange à l'épichlorhydrine, il se produit un vif dégagement de chaleur; la réaction est la suivante :



$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH^2\text{-}CH}\text{-}CH^2Cl + 2(Az^2H^4.H^2O) = \underset{\diagdown O \diagup}{CH^2\text{-}CH}\text{-}CH^2\text{-}Az^2H^3.H^2O + Az^2H^4.HCl + H^2O.$$

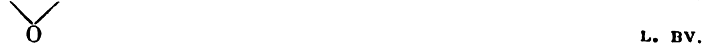
La réaction semble quantitative, mais la déshydratation du produit de condensation se fait avec de mauvais rendements. On ajoute au produit du chlorure de zinc, puis on chauffe une heure au bain-marie au réfrigérant ascendant; la masse poisseuse est ensuite délayée dans beaucoup d'eau et distillée dans la vapeur d'eau. Le peu de pyrazol qui a pris naissance passe à la distillation mêlé d'ammoniaque. On précipite par le chlorure mercurique, qui précipite ces deux corps, et l'on traite le précipité en suspension dans l'eau par un courant d'hydrogène sulfuré; on filtre et on concentre au bain-marie; le chlorhydrate de pyrazol finit par cristalliser, on le décompose par la potasse et on agite le liquide avec de l'éther qui l'abandonne par évaporation.

Le pyrazol cristallise en belles aiguilles incolores; il se dissout aisément dans l'eau froide; sa solution est neutre; il est encore plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que dans l'eau. Il fond à 69,5-70° et bout à 186-188° sous une pression de 757,9 millimètres. Il est identique au corps décrit par Buchner.

Le *chloroplatinate* ne fond pas; chauffé à 205-210°, il se transforme en chloroplatinite $PtCl^2(C^3H^3Az^2)^2$.

Son *picrate* fond à 159-160°.

La réaction qui lui donne naissance est la suivante :

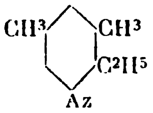


$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH^2\text{-}CH}\text{-}CH^2Cl + 2(Az^2H^4.H^2O) = C^3H^4Az^2 + Az^2H^4.HCl + 3H^2O + H^2.$$

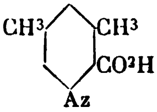
L. BV.

**Dérivés de la pyridine obtenus à l'aide de l'aldéhyde propionique et de ses combinaisons avec l'ammoniaque** (II); **E. DÜRKOPF** et **H. GÖTTSCH** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1110). — La parvoline de Waage, donnant à l'oxydation de l'acide carbodinicotianique, doit être considérée comme une $\alpha\beta\beta'$-diméthyléthylpyridine. Il ne reste plus qu'à fixer la position du groupe éthyle. Or, le groupe éthyle est le premier brûlé à l'oxydation, et l'on obtient un acide *diméthylpyridinecarbonique* qui, chauffé avec de la chaux, donne la $\beta\beta'$-*diméthylpyri-*

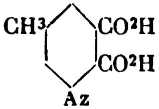
*dine*. Le groupe éthyle occupait donc la position α, et la parvoline de Waage a pour constitution



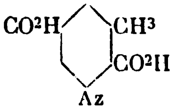
l'acide diméthylpyridinecarbonique correspondant



l'acide méthylpyridinedicarbonique

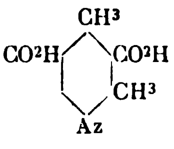


ou

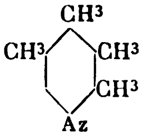


Cet acide, chauffé avec de l'anhydride acétique à 225° perd $CO^2$, et se transforme en acide β-*méthylnicotianique*, qui fond à 214-216°.

Dans son précédent mémoire, l'auteur avait décrit, comme se faisant dans la même opération, une seconde parvoline bouillant à 216-217° ; à l'oxydation cette parvoline donne un acide *diméthylpyridinedicarbonique* qui fond à 258°. Cet acide est celui que Weber a désigné sous le nom de αγ-*diméthyldinicotianique*



La parvoline en question est donc la *tétraméthylpyridine*



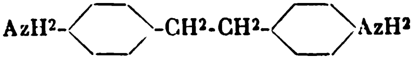
L. BV.

**Sur une nouvelle lutidine ; E. DÜRKOPF et H. GOHSCH** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1113). — Nous avons vu, dans le mémoire précédent, que l'acide obtenu dans l'oxydation de la parvoline de Waage se décomposait en donnant une lutidine, la ββ'-diméthylpyridine. Cette base, qui est nouvelle, bout à 169-170°.

Elle forme un liquide incolore plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid. Son poids spécifique à 4° est 0,9614.

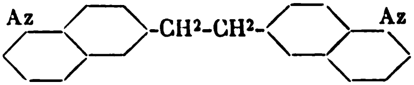
Son *chloroplatinate* fond à 255-256° ; son *chloraurate*, à 149° ; son *chloromercurate*, à 170°. Elle se forme en faible quantité dans la réaction de l'aldéhyde propionique sur son composé ammoniacal. L'oxydation la transforme en acide dinicotianique, qui fond à 314-315°. L. BV.

**Sur le diquinoléyléthane symétrique ; A. MESSINGER-COMEY** (*D. ch.* G., t. **23**, p. 1115). — Ce corps a été obtenu en appliquant la réaction de Skraup au paradiamidodibenzyle



Le dibenzyle s'obtient aisément en chauffant à feu nu au réfrigérant ascendant 50 parties de chlorure de benzyle et 12 de sodium.

Le diquinoléyléthane



fond à 124° ; il est insoluble dans l'eau. L. BV.

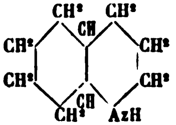
**Nouveaux produits de réduction de la quinoléine ; E. BAMBERGER et F. LENGFELD** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1138). — Les auteurs réduisent la tétrahydroquinoléine par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge à température élevée. Ils préparent la tétrahydroquinoléine qui leur sert de matière première au moyen du sodium et de l'alcool à l'ébullition. On obtient ainsi une réduction complète de la quinoléine, tandis que, par l'étain et l'acide chlorhydrique, on n'obtient que 43 0/0 de tétrahydroquinoléine et 38 0/0 de *di-dihydroquinoléine* amorphe.

L'acide iodhydrique de densité 1,7 et le phosphore rouge, chauffés en tube scellé à 225° pendant douze heures avec la tétrahydroquinoléine, n'ont donné aucun phénomène de réduction. Mais si l'on emploie de l'acide de densité 1,9 et qu'on chauffe à 260°, la tétrahydroquinoléine est entièrement transformée en *hexahydroquinoléine* et *décahydroquinoléine*. En chauffant 3 grammes de chlorhydrate de tétrahydroquinoléine, 16 grammes d'acide iodhydrique et $1^{gr}$,75 de phosphore rouge, on obtient un rendement de 55 0/0 en décahydro- et de 8 0/0 en hexahydroquinoléine, les deux corps étant amenés à l'état de pureté.

Le contenu des tubes est alcalinisé ; on le distille ensuite dans la vapeur d'eau tant que le liquide qui passe est alcalin. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique au liquide distillé pour dissoudre les bases, et on l'agite avec de l'éther pour se débarrasser d'une petite quantité d'hydrocarbures. On évapore la solution au bain-marie, jusqu'à ce qu'on l'ait amené à un petit volume, puis on décompose par la potasse et on rassemble les gouttelettes huileuses en agitant avec de l'éther. La solution éthérée est distillée, et le résidu huileux est repris par l'acide, qui dissout la base décahydrogénée et laisse l'autre. On répète trois fois cette purification par l'acide acétique et l'on a la base décahydrogénée pure.

La *décahydroquinoléine* bout à 204° sous une pression de 744 millimètres et fond à 48,2-48°,5. Elle forme de magnifiques cristaux. Elle est assez soluble dans l'eau bouillante et beaucoup moins soluble à froid ; la ligroïne la dissout également bien.

La *décahydroquinoléine* est une base énergique possédant une odeur de conicine et donnant des fumées blanches au contact de vapeurs d'acide chlorhydrique. Les auteurs la considèrent comme la pipéridine de la quinoléine et lui assignent pour constitution



Elle est extrêmement volatile et se sublime à froid très aisément.

Son *chlorhydrate* est soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais beaucoup plus à chaud qu'à froid ; il fond à 275-276°.

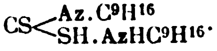
Le *chloraurate* fond à 96° ; le *chloroplatinate*, insoluble dans l'alcool, fond à 207-207°,5 ; l'*iodhydrate*, à 253° ; le *picrate* se forme aisément par double décomposition.

La *décahydroquinoléine* se combine aisément au phénylsénévol en donnant la *décahydroquinoléylphénylsulfo-urée*, fusible à 134°,5. Le cyanate de phényle la transforme en *décahydroquinoléylphénylurée*, fondant à 148°.

Le chlorure d'acétyle donne un *dérivé acétylé* $C^9H^{16}Az\text{-}COCH^3$ huileux et insoluble dans l'eau. Le *dérivé benzoylé* fond à 44°.

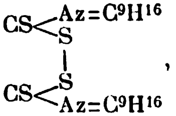
L'acide nitreux donne avec la décahydroquinoléine une *nitrosamine* $C^9H^{16}\text{-}Az\text{-}AzO$ liquide et volatile avec la vapeur d'eau.

Le sulfure de carbone, en solution éthérée, transforme la nouvelle base en *décahydroquinoléyldithiocarbamate* de décahydroquinoléine



$$CS\!\!<\!\!\begin{array}{l}Az.C^9H^{16}\\SH.AzHC^9H^{16}\end{array}.$$

Ce sel fond à 120° ; l'iode l'oxyde en donnant un disulfure



$$\begin{array}{l} CS{<}^{Az=C^9H^{16}}_{S} \\ \quad\; | \\ CS{<}^{S}_{Az=C^9H^{16}} \end{array},$$

en même temps qu'il se forme de l'iodhydrate de décahydroquinoléine. Ce disulfure fond à 80-81°.

Le nitrate de diazobenzine réagit aisément sur la décahydroquinoléine et fournit un *dérivé diazoamidé* fondant à 78°,6.

La décahydroquinoléine est un poison du sang ; ses propriétés physiologiques sont à celles de la quinoléine ce que celles de la pipéridine sont à celles de la pyridine.

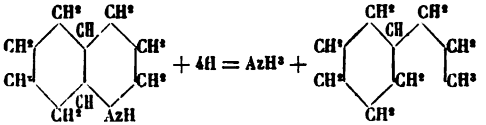
*Hexahydroquinoléine.* — Nous avons vu plus haut comment on la sépare de la décahydroquinoléine. C'est un liquide visqueux, bouillant sans décomposition à 226° sous une pression de 720 millimètres. Elle est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'autre base. Ses propriétés chimiques la rapprochent beaucoup plus de la tétrahydro- que de la *décahydroquinoléine*. Dans cette dernière, les propriétés du groupement benzinique avaient entièrement disparu.

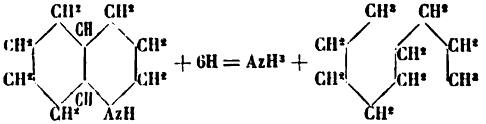
Son *chlorhydrate* fond à 170°.

Son action physiologique se rapproche plus de celle de la quinoléine que de celle de la décahydroquinoléine. Elle a une forte action sur les nerfs et a beaucoup moins d'action sur le sang que cette dernière.

En même temps que les bases hydrogénées que nous venons de décrire, il se forme dans la réaction une très faible quantité d'ammoniaque et d'un carbure bouillant à 146-148°, sous la pression de 720 millimètres.

L'auteur indique pour ce carbure l'une des deux constitutions

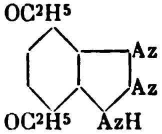




La première en fait le *propylhexaméthylène*, la seconde le *nonane normal;* la question n'a pu encore être tranchée par l'analyse.

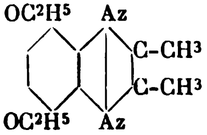
L. BV.

**Sur les éthers de la diamidohydroquinone et de la dioxyquinone; R. NIETZKI** et **F. RECHBERG** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1211). — M. Nietzki a décrit, il y a dix ans (*Bull.*, t. **30**, p. 443, et t. **32**, p. 35 et 527), deux dérivés dinitrés de la diéthylhydroquinone; le dérivé α-dinitré fond à 130°, le dérivé β fond à 176°. La réduction transforme le premier en un dérivé diamidé, qui appartient à la série ortho, car le nitrite de sodium le transforme en une azimide qui ne peut avoir pour constitution que



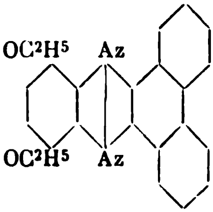
De même les α-diacétones transforment cette diamine en quinoxalines et en azines.

Le diacétyle fournit une *diméthylquinoxaline*



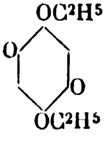
qui fond à 127°.

Le benzile donne la *diéthoxydiphénylquinoxaline*, qui fond à 163°; la phénanthrènequinone fournit une *diéthoxyphénophénanthrazine*



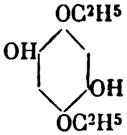
qui fond à 260° et forme des aiguilles d'un vert jaune. Le dérivé α est donc le dérivé ortho.

β-*Diamidodiéthylhydroquinone*. — Son sulfate est beaucoup moins soluble dans l'alcool que celui du dérivé ortho. L'oxydation au moyen du chlorure ferrique le transforme en un corps d'un jaune de soufre, fondant à 183°, qui est la *diéthyldioxyquinone*



ce qui établit que le dérivé diamidé avait les deux groupes $AzH^2$ dans la position para.

La *diéthyldioxyquinone* n'est pas altérée par l'acide sulfureux, mais l'étain et l'acide chlorhydrique la transforment en une *diéthyltétroxybenzine*



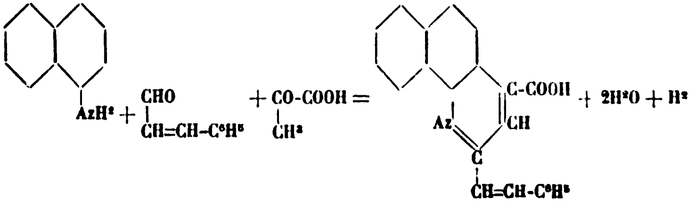
qui fond à 138° et donne un dérivé diacétylé fusible à 148°.

L'éthylate de sodium et le bromure d'éthyle transforment la *diéthyltétroxybenzine* en *tétroxéthylbenzine*, qui fond à 143° et est aisément sublimable.

La *diéthyldioxyquinone*, qui a donné naissance à ces différents corps, peut être transformée en une *dioxime* fusible au-dessus de 300°, que la réduction transforme à nouveau en β-*diamidodiéthylhydroquinone.*

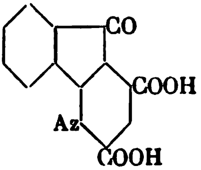
*Dérivés de la diméthylhydroquinone.* — La nitration de la diméthylhydroquinone a été faite par Habermann (*Bull.*, t. **21**, p. 566), qui a trouvé seulement un dérivé dinitré, tandis que la diéthylhydroquinone en fournissait deux. Les auteurs ont repris ces expériences et ont obtenu *deux dinitrodiméthylhydroquinones*, l'une fondant à 177°, qui est plus soluble dans l'acide acétique et qui est orthodinitrée ; l'autre, fondant à 202°, qui est paradinitrée. Les auteurs les ont réduites l'une et l'autre et en ont tiré des produits analogues dans un cas, identiques dans l'autre, à ceux que nous venons de décrire. L. BV.

**Sur les acides carbonés des α et β-phénylènepyridinecétone, obtenus par l'oxydation de naphtoquinoléines; O. DOEBNER** et **J. PETERS** (*D. ch. G.*, t. **29**, p. 1228). — L'α-naphtylamine, l'aldéhyde cinnamique et l'acide pyruvique se combinent à froid en solution éthérée en donnant l'acide α-cinnaményl-α-naphtocinchonimique :

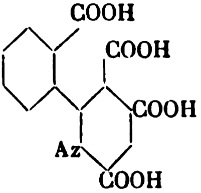


Cet acide fond à 256° en se décomposant; il perd $CO^2$ et se transforme en *α-cinnaményl-α-naphtoquinoléine*. Cette base bout à une température très élevée et fond à 104°. Son *picrate* fond à 230°, son *chloroplatinate* et son *dichromate* sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

*Oxydation de l'acide α-cinnaményl-α-naphtocinchoninique par le permanganate de potassium à froid.* — Le groupement cinnamique est complètement brûlé dans cette oxydation, et l'on obtient l'acide *α-naphtoquinoléine-αγ-dicarbonique* qui fond à 278° en se décomposant. La distillation transforme cet acide en *α-naphtoquinoléine* qui fond à 50° et qui est identique à celle préparée par Skraup et Cobenzl (*Bull.*, t. **40**, p. 550). — L'oxydation du même acide par le permanganate à chaud donne des résultats tout différents. On obtient l'acide *α-phénylène-pyridinecétonedicarbonique*



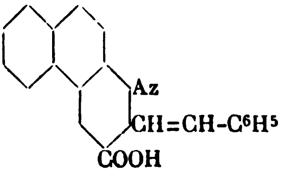
Il est probable qu'il se forme d'abord un acide tétracarbonique



qui perd $CO^2$ et $H^2O$. L'acide *α-phénylènepyridinecétonedicarbonique* fond à 264°. La distillation le transforme en *α-phénylènepyridinecétone* qui fond à 141° et dont le picrate fond à 197°; elle est identique à celle préparée par Skraup et Cobenzl.

La *β-naphtylamine* employée à la place de l'α-naphtylamine donne des dérivés tout à fait analogues.

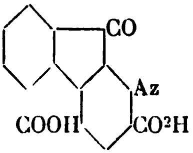
L'acide *α-cinnaményl-β-naphtocinchoninique*



fond à 305°. Il se dédouble en une quinoléine fondant à 175°, dont le *picrate* fond à 254°.

L'oxydation par le permanganate à froid le transforme en acide *β-naphtoquinoléine-αγ-dicarbonique* fondant à 288° et perdant deux molécules d'acide carbonique pour donner la β-naphtoquinoléine fondant à 90°, identique à celle de Skraup et Cobenzl.

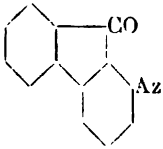
L'oxydation par le permanganate de potassium à chaud, transforme l'acide *α-cinnaményl-β-naphtocinchoninique* en acide *β-phénylènepyridinecétonedicarbonique*



qui fond à 284°.

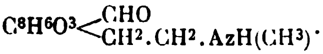
Cet acide, chauffé au-dessus de son point de fusion, se décompose en perdant de l'acide carbonique. Il distille en même temps une huile qui cristallise par le refroidissement et qui cristallise dans l'eau bouillante en donnant des cristaux qui fondent à 128-129°.

Ce corps constitue la *β-phénylènepyridinecétone*



L. BV.

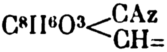
**Recherches sur la cotarnine** (V et VI); **W. ROSER** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **254**, p. 334-368). — La cotarnine, d'après la formule que lui assigne l'auteur [*Bull.* (3), t. **2**, p. 573] est une base secondaire

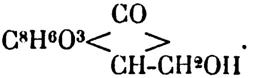


$$C^8H^6O^3{<}\begin{matrix}CHO\\ CH^2.CH^2.AzH(CH^3)\end{matrix}$$

et doit en conséquence fixer un radical d'acide. On obtient facilement la *benzoyle-cotarnine* $C^{12}H^{14}AzO^4(COC^6H^5)+1/2\,H^2O$ en l'agitant avec de la soude à 10 0/0 et du chlorure de benzoyle, en refroidissant. Insoluble dans l'eau, elle cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles fusibles à 122-123°. Chauffée avec une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine, elle fournit l'*oxime* $C^8H^6O^3{<}\begin{matrix}CH(AzOH)\\ CH^2.CH^2.Az(CH^3)C^7H^5O\end{matrix}$, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en cristaux aciculaires fondant à 165-166°. Elle donne aussi une phénylhydrazone cristallisée.

*Cotarninoxime* $C^{12}H^{15}AzO^3(AzOH)$. — Elle cristallise dans l'alcool en prismes courts, fusibles avec décomposition à 165-168°. Son chlorhydrate cristallise en petites aiguilles jaunâtres ; le chloroplatinate est un précipité floconneux.

Le chlorure de cotarnométhine-méthyline $C^{14}H^{20}AzO^4Cl$, chauffé à 100° avec du chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique, donne, par refroidissement, des cristaux répondant à la formule $C^{14}H^{19}Az^2O^3Cl$; ce n'est pas une oxime mais un *nitrile*. La soude dédouble ce corps en triméthylamine et un nouveau composé que l'auteur nomme *cotarnonitrile* et qu'il formule  $C^8H^6O^3<\begin{matrix}CAz\\CH{=}CH^2\end{matrix}$. Ce nitrile est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 160°. Il donne avec le brome, en solution chloroformique, le produit d'addition $C^8H^6O^3(CAz)CHBr.CH^2Br$ qui fond à 140° et cristallise en prismes.

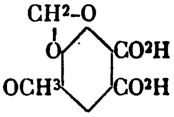
*Cotarnolactone*  $C^8H^6O^3\begin{matrix}CO\\<\quad>\\CH\text{-}CH^2OH\end{matrix}$. La transformation de la cotarnone $C^{11}H^{10}O^4$ en acide cotarnique $C^8H^6O^3(CO^2H)^2$, mentionnée dans le dernier mémoire est précédée de la formation du composé $C^{11}H^{10}O^6$, la cotarnolactone, qu'on obtient en ajoutant lentement, à froid, 10 grammes de permanganate à 10 grammes de cotarnone délayés dans un litre d'eau et en évaporant la solution filtrée et acidulée d'acide acétique (le peroxyde de manganèse, d'abord à l'état colloïdal, ne se sépare que lentement ou lorsqu'on chauffe). La cotarnolactone est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool ; elle cristallise en prismes obliques brillants et fond à 154°. Elle se dissout sans modification dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins ; mais les alcalis caustiques la transforment en *acide cotarnolactonique* $C^8H^6O^3<\begin{matrix}COOH\\CH(OH).CH^2OH\end{matrix}$ que les acides séparent à l'état d'une huile, que la chaleur transforme de nouveau en lactone. Le *cotarnolactonate de baryum* $(C^{11}H^{11}O^7)^2Ba + 5H^2O$ forme des croûtes cristallines solubles dans l'eau chaude ; la solution est alcaline.

La cotarnolactone donne un *dérivé acétylé*

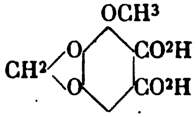
$$C^8H^6O^3.C^2HO^2.CH^2O(C^2H^3O),$$

en aiguilles fusibles à 174° et un dérivé *benzoylé* en lamelles fusibles à 184°.

RECHERCHES SUR L'ACIDE COTARNIQUE. — Au lieu de partir de la cotarnone il est préférable d'oxyder la cotarnolactone en solution alcaline au 50° par une quantité de permanganate correspondant à 4 atomes d'oxygène, en solution à 4 0/0 et en évitant une élévation de température et un excès de permanganate, qui finit par oxyder complètement le produit à l'état de $CO^2$ et d'eau. En acidulant la solution d'acide acétique, concentrant et agitant vivement, on obtient le cotarnate de potassium. L'acide cotarnique renferme un groupe méthoxyle, ainsi que cela résulte du dosage par la méthode de M. Zeisel (t. **46**, p. 514); ce groupe ne peut provenir que du radical $C^8H^6O^3$ et l'acide cotarnique doit en conséquence s'écrire $C^7H^3O^2\begin{smallmatrix}\diagup OCH^3 \\ \diagdown (COOH)^2\end{smallmatrix}$. Chauffé à 150-160° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il fournit de l'*acide gallique*; il constitue donc un *acide méthyle-méthylène gallocarbonique* $CH^2\begin{smallmatrix}<O> \\ <O>\end{smallmatrix}C^6H\begin{smallmatrix}\diagup OCH^3 \\ \diagdown (COOH)^2\end{smallmatrix}$, avec les deux groupes $CO^2H$ dans la position *ortho* en raison de la facilité avec laquelle l'acide cotarnique fournit son anhydride. Il doit donc être représenté par une des formules



ou



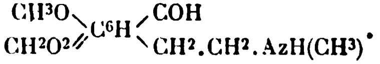
entre lesquelles l'auteur se prononce pour la première. Si on le chauffe avec HCl concentré à 140°, il y a séparation non de chlorure de méthyle, mais de $CO^2$, et le produit solide de la réaction cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles blanches d'*acide méthyle-méthylène-gallique* $CH^2\begin{smallmatrix}<O> \\ <O>\end{smallmatrix}C^6H^2.CO^2H$. Il se ramollit à 190° et fond à 210°; il se disssout dans $SO^4H^2$ avec une couleur jaune, qui tourne au vert, puis au bleu sous l'influence de la chaleur. Les *sels de baryum* et de *calcium* $(C^9H^7O^5)^2Ba$ et Ca sont peu solubles dans l'eau froide et cristallisent en agrégations sphéroïdales.

Lorsqu'on ajoute du brome en excès à la solution acétique de l'acide cotarnique, il se dégage $CO^2$, et il se produit un précipité cristallin insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, fusible à 160°. Ce corps ne possède plus aucun caractère acide et constitue le *méthyle-méthylène-tribromopyrogallol*

$$C^6Br^3(OCH^3)(O^2CH^2).$$

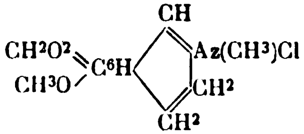
CONSTITUTION DE LA COTARNINE ET DE LA NARCOTINE. — D'après les recherches ci-dessus on peut envisager la cotarnine comme la *mé-*

*thyle-méthylène-pyrogallolcarbonaldéhyde-o. β-éthylméthylamine*

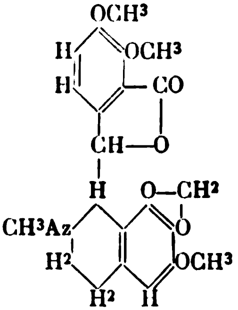


$$\begin{matrix}CH^3O\\ CH^2O^2\end{matrix}\!\!>C^6H<\!\!\begin{matrix}COH\\ CH^2.CH^2.AzH(CH^3)\end{matrix}\cdot$$

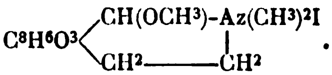
Par sa combinaison avec les acides, elle donne non des sels proprement dits, mais des dérivés isoquinoliques : l'hydrogène tertiaire de l'amine et celui de l'acide s'unissant à l'oxygène aldéhydique, il y a une élimination d'eau et formation d'un noyau pyridique : ainsi le chlorure a pour constitution



Connaissant la constitution de l'acide opianique et de la cotarnine, on en déduit celle de la narcotine dont ils constituent les produits de dédoublement par oxydation : des 7 atomes d'oxygène que renferme la narcotine $C^{22}H^{23}AzO^7$, cinq sont unis à des restes alcooliques et les deux autres sont unis dans un groupement lactonique :

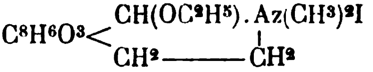


ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLE SUR LA COTARNINE EN SOLUTION ALCOOLIQUE. — Lorsqu'on fait digérer une solution de cotarnine dans l'alcool méthylique avec 1 molécule $CH^3I$, il se dépose, après quelques jours, des cristaux solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, inaltérables par les alcalis. C'est l'iodure d'un ammonium quaternaire, le *méthyliodure de méthoxylhydrocotarnine*



$$C^8H^6O^3\left<\begin{matrix}CH(OCH^3)\text{-}Az(CH^3)^2I\\ |\\ CH^2\text{———}CH^2\end{matrix}\right..$$

La base ammoniée mise en liberté par l'oxyde d'argent est très alcaline et se dédouble, quoique difficilement, par l'ébullition, en diméthylamine et sans doute en cotarnone.

En remplaçant dans la préparation de cet iodure quaternaire l'alcool méthylique par l'alcool éthylique, on obtient de même le *méthyliodure d'éthoxylhydrocotarnine*  $C^8H^6O^3 < \begin{array}{l} CH(OC^2H^5).Az(CH^3)^2I \\ \qquad\qquad\qquad | \\ CH^2 \text{———} CH^2 \end{array}$ qui cristallise en lamelles aiguës fusibles à 168° en se décomposant.

On obtient de même le composé *isobutylique* en aiguilles ou lamelles fusibles vers 120°.

DÉDOUBLEMENT DE L'HYDRATE DE MÉTHYLTARCONIUM. — L'auteur a décrit précédemment [*Bull.* (3), t. **1**, p. 847] un acide méthyltarconique insoluble dans l'eau, obtenu par ce dédoublement. Il le nomme aujourd'hui *acide pseudométhyltarconique*.

On obtient le véritable acide méthyltarconique en dirigeant un courant de vapeur d'eau dans la solution de l'hydrate additionnée de 4 parties de baryte, saturant par $CO^2$, reprenant le précipité par l'acide sulfurique et neutralisant la solution sulfurique filtrée par $CO^3Na^2$. L'acide méthyltarconique cristallise par refroidissement en fines aiguilles jaunes, fusibles à 244°, renfermant $C^{11}H^{11}AzO^3.2H^2O$.

Il forme avec les bases des sels décomposables par $CO^2$ et s'unit aussi aux acides. Le *sulfate acide* $C^{11}H^{11}AzO^3.SO^4H^2$ cristallise en prismes hydratés facilement solubles. Le *chlorhydrate*

$$C^{11}H^{11}AzO^3.HCl + H^2O$$

cristallise en petites aiguilles; le chloroplatinate est amorphe.

ED. W.

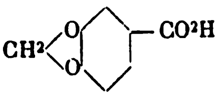
**Sur la méthysticine; C. POMERANZ** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 788-794). — La méthysticine, ou kawaïne, se présente en aiguilles prismatiques, blanches, soyeuses, inodores, insipides, fusibles à 137°. Elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, l'éther, l'éther de pétrole, assez soluble dans l'alcool, le chloroforme et la benzine. Elle a pour formule $C^{15}H^{14}O^5$.

Chauffée avec de la potasse à 6 0/0, elle se dissout : la liqueur, acidulée par l'acide acétique, fournit un précipité d'acide méthysticique $C^{14}H^{12}O^5$. Celui-ci cristallise en aiguilles prismatiques soyeuses, jaunâtres, fusibles avec décomposition à 180°, peu solubles dans l'alcool bouillant, le chloroforme, l'éther, la benzine et l'eau bouillante.

Chauffé longtemps à 180°, l'acide méthysticique perd $CO^2$ et donne un produit cristallisé à 93°, qui constitue le méthysticol $C^{13}H^{12}O^3$. Traitée par l'acide iodhydrique suivant la méthode de

Zeisel, la méthysticine perd un groupe méthoxyle. On peut donc l'envisager comme l'éther méthylique de l'acide méthysticique.

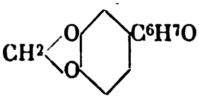
Oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline, l'acide méthysticique donne de l'acide pipéronylique



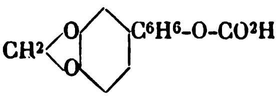
Le méthysticol se produit encore lorsqu'on fait bouillir la méthysticine ou l'acide méthysticique avec les acides minéraux dilués. Il cristallise en prismes fusibles à 94°, insolubles dans les alcalis, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il donne avec la phénylhydrazine une hydrazone fusible à 143° : il renferme donc un groupe carbonyle.

La méthysticine n'est pas attaquée par l'anhydride acétique : elle ne contient donc pas d'oxhydrile.

L'auteur conclut de ce qui précède qu'on peut admettre les formules de constitution :

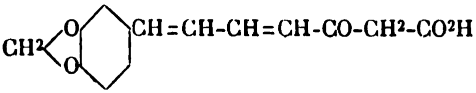


Méthysticol.



Acide méthysticique.

Il fait en outre observer que l'acide méthysticique se comporte dans ses réactions comme les acides β-cétoniques, et est porté à l'envisager comme présentant cette fonction. Si cette hypothèse est exacte, la formule précédente pourrait s'écrire



Acide méthysticique.

AD. F.

**Sur l'hydrastine; E. SCHMIDT** et **W. KERSTEIN** [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 49-73]. — Le *chlorhydrate d'hydrastine* $C^{21}H^{21}AzO^{6}$.HCl est une poudre blanche, microcristalline, très soluble dans l'eau bouillante et dans le chloroforme.

Le *bromhydrate* $C^{21}H^{21}AzO^{6}$.HBr est un peu moins soluble dans l'eau que le chlorhydrate, auquel il ressemble entièrement.

L'*iodhydrate* $C^{21}H^{21}AzO^{6}$.HI est une poudre microcristalline d'un brun jaunâtre, moins soluble dans l'eau que les deux sels précédents.

Le *sulfate* $C^{21}H^{21}AzO^{6}.SO^{4}H^{2}$ est une masse gommeuse déliquescente.

Le *chloraurate* déjà préparé par Wilhelm (*Bull.*, t. **50**, p. 433) se ramollit à 116° et fond à 132°.

L'hydrastine n'est pas altérée par l'eau à 200°, ni par l'acide sulfurique à 5 0/0 bouillant. Soumise à la distillation sèche, dans un courant d'hydrogène, elle donne de la triméthylamine et de la méconine. La narcotine fournit dans les mêmes conditions les mêmes produits.

L'hydrastine n'est pas altérée par l'anhydride acétique à l'ébullition. Le chlorure d'acétyle la convertit au contraire en un *dérivé acétylé* $C^{21}H^{20}AzO^{6}(C^{2}H^{3}O)$ qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles d'un jaune verdâtre, solubles dans le chloroforme, insolubles dans l'eau et dans les acides faibles, et fusibles à 198°. La narcotine, au contraire, n'est pas attaquée par le chlorure d'acétyle.

Chauffée au bain-marie avec vingt fois son poids d'alcool et le double de son poids d'iode, l'hydrastine fournit des aiguilles d'un rouge brun, constituant le periodure d'une nouvelle base, appelée par les auteurs *hydrastonine;* il se forme en même temps de l'acide opianique. La réaction est la suivante :

$$C^{21}H^{21}AzO^{6} + 3I^{2} + H^{2}O = 3HI + C^{10}H^{10}O^{5} + C^{11}H^{10}AzO^{2}I^{3}.$$

Traité en solution aqueuse bouillante par l'hydrogène sulfuré, ce periodure se transforme en *iodure* $C^{11}H^{10}AzO^{2}I$, qui cristallise par le refroidissement en aiguilles presque incolores.

Le *chlorure* correspondant $C^{11}H^{10}AzO^{2}Cl + H^{2}O$ forme des aiguilles incolores; on l'obtient en traitant l'iodure par le chlorure d'argent en présence de l'eau.

Le *chloroplatinate* $(C^{11}H^{10}AzO^{2}Cl)^{2}PtCl^{4}$ est en petits cristaux rougeâtres, peu solubles dans l'eau bouillante.

Le *chloraurate* $C^{11}H^{10}AzO^{2}Cl.AuCl^{3}$ forme de fines aiguilles jaunes, peu solubles.

Le *chloromercurate* $C^{11}H^{10}AzO^{2}Cl.HgCl^{2}$ est en cristaux groupés en barbes de plumes; il est un peu plus soluble que le chloroplatinate et que le chloraurate.

*Ethylhydrastine* $C^{21}H^{20}(C^{2}H^{5})AzO^{6}$. — On la prépare en décomposant à chaud, par une liqueur titrée de potasse, l'iodéthylate d'hydrastine (*Bull.*, t. **50**, p. 433). Elle cristallise dans l'alcool dilué en aiguilles jaunâtres, anhydres, fusibles à 127°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, les acides, l'éther et le chloroforme.

Le *chloroplatinate* $[C^{21}H^{20}(C^{2}H^{5})AzO^{6}.HCl]^{2}PtCl^{4}$ est une poudre jaunâtre, amorphe, anhydre.

Le *chloraurate* $C^{21}H^{20}(C^2H^5)AzO^6.HCl.AuCl^3$ est une poudre orangée, amorphe.

*Phytostérine* $C^{26}H^{44}O + H^2O$. — La racine d'Hydrastis canadensis renferme une certaine quantité de phytostérine, qui se dépose avec la berbérine, les graisses et les résines, lorsqu'on abandonne pendant longtemps à lui-même l'extrait fluide de cette racine. On peut isoler la phytostérine de ce dépôt en le lavant à l'eau, puis à l'acide acétique cristallisable, faisant cristalliser dans l'alcool, reprenant par l'éther, lavant la solution éthérée à l'acide chlorhydrique, saponifiant par la potasse alcoolique le résidu de l'évaporation de l'éther, et enfin faisant recristalliser dans le chloroforme le produit de cette saponification. La phytostérine ainsi obtenue fond à 133°. AD. F.

**Sur l'huile éthérée d'écorce de Massoy ; E.-F.-R. WOY** [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 22-48]. — L'huile d'écorce de Massoy provient d'une lauracée de la Nouvelle-Guinée. C'est un liquide très mobile, d'un jaune clair, peu soluble dans le chloroforme, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'éther de pétrole ; elle présente une odeur agréable d'œillet et une saveur forte et brûlante. Sa densité est 1,0514 à 10°, et 1,0504 à 13°. Sous une épaisseur de 100 millimètres, elle dévie à droite le plan de polarisation de 2° 45′.

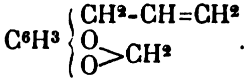
Par une série de distillations fractionnées, l'auteur a pu scinder cette essence en : 1° un terpène, le massoyène ; 2° safrol ; 3° eugénol ; 4° enfin traces de composés goudronneux.

*Massoyène* $C^{10}H^{16}$. — Cet hydrocarbure bout à 172-173° ; sa densité est 0,8619 à 13°, et 0,8581 à 18°. Sous une épaisseur de 100 millimètres et à la température de 18°, il dévie à droite le plan de polarisation de 40° 20′.

Il donne : avec le brome, un *tétrabromure* $C^{10}H^{16}Br^4$, soluble dans le chloroforme et fusible à 93° ; avec le chlore, un *tétrachlorure* $C^{10}H^{16}Cl^4$, liquide épais, jaunâtre, incristallisable, bouillant à 165-170° ; avec l'acide chlorhydrique en présence d'éther, un *dichlorhydrate* $C^{10}H^{16}.2HCl$, fusible à 50° ; avec l'acide chlorhydrique en présence d'acide acétique et au bain-marie, un *monochlorhydrate* $C^{10}H^{16}.HCl$, liquide limpide, à odeur camphrée, bouillant à 90° sous 8 millimètres de pression ; avec l'acide bromhydrique, un *dibromhydrate* $C^{10}H^{16}.2HBr$, fusible à 64°, et un *monobromhydrate* $C^{10}H^{16}.HBr$, liquide ; avec l'acide iodhydrique, un *di-iodhydrate* $C^{10}H^{16}.2HI$, fusible à 78° ; avec un mélange de nitrite d'amyle et d'acide chlorhydrique, un produit d'addition $C^{10}H^{16}.AzOCl$, fusible à 97-98°, donnant lui-même un chlorhydrate $C^{10}H^{16}.AzOCl.HCl$, fusible à 107°.

Le massoyène peut être chauffé pendant six heures à 260-280° sans se polymériser. Enfin, chauffé avec de l'iode, il donne du cymène.

*Safrol*



$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CH^2\text{-}CH{=}CH^2\\ \begin{array}{l}O\\O\end{array}\!\!>CH^2\end{array}\right.$

. — Ce composé bout à 232-233°.

Traité en solution éthérée par le brome ajouté goutte à goutte, il donne de l'acide bromhydrique et un *tribromure* $C^{10}H^9Br^3O^2$, fusible à 54° : chauffé avec de la potasse alcoolique au bain-marie, ce dérivé perd 2 atomes de brome et se transforme en *safrol monobromé* $C^{10}H^9BrO^2$, liquide jaunâtre bouillant à 185-190°. On peut admettre, d'après cela, que le dérivé tribromé a pour constitution $C^6H^2Br(<^{O}_{O}>CH^2)CH^2\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$.

L'action du brome sans dissolvant est très violente : elle donne de l'acide bromhydrique et un *tribromure* $C^{10}H^9Br^3O^2$, fusible à 87°, qui perd tout son brome par l'action de la potasse alcoolique, et auquel on peut, pour cette raison, attribuer la formule $C^6H^3(O^2CH^2)CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$.

Par une addition ménagée de brome en solution chloroformique, on transforme le safrol en un *dibromure* $C^{10}H^{10}Br^2O^2$, liquide bouillant à 215° sous une pression de 23 millimètres. Ce composé perd tout son brome par la potasse alcoolique : il a donc pour structure $C^6H^3(O^2CH^2)CH^2\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$.

Enfin, abandonné pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire avec un excès de brome, le safrol fournit un dérivé fusible à 168° et ayant pour composition $C^{10}H^7Br^5O^2$.

*Eugénol* $C^6H^3(CH^2\text{-}CH{=}CH^2)_{(1)}(OCH^3)_{(3)}(OH)_{(4)}$. — Ce corps bout à 247°. L'auteur a préparé les deux dérivés suivants encore inconnus.

Le *bromure de benzoyleugénol*, obtenu par l'action du brome sur une solution éthérée de benzoyleugénol, cristallise en lamelles brillantes fusibles à 97°, ayant pour formule $C^{17}H^{16}Br^2O^3$ : il perd tout son brome par la potasse alcoolique; ce brome est donc entièrement fixé dans la chaîne latérale.

Le *bromure d'éthyleugénol bromé* $C^{12}H^{15}Br^3O^2$ se produit par l'action du brome sur une solution éthérée d'éthyleugénol; il se présente en cristaux soyeux fusibles à 92°. AD. F.

**Sur la cocaïne droite; A. EINHORN** et **A. MARQUARDT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 468). — L'ecgonine et les alcaloïdes qui en dérivent dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière. Si l'on chauffe l'ecgonine au bain-marie avec une solution de potasse caustique, on la transforme partiellement en son isomère droit. Cette transformation peut devenir totale. 100 grammes de cocaïne ont été transformés totalement en ecgonine droite au bout de trois jours.

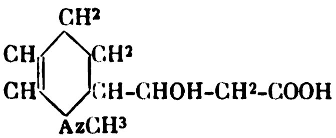
Tandis que l'ecgonine ordinaire fond à 198°, l'ecgonine droite fond à 254°. Le chloraurate de la nouvelle base fond à 202° au lieu de 220°.

Quand on chauffe l'ecgonine droite avec de l'acide acétique cristallisable saturé d'acide chlorhydrique sec (l'opération se fait en tube scellé à 140°), on obtient la même anhydroecgonine que l'on obtient avec l'ecgonine ordinaire et qui fond à 191-192°.

L'*éther méthylique de l'ecgonine droite* fond à 115° et le *chlorhydrate de cocaïne droite* fond à 205°, tandis que le chlorhydrate de cocaïne ordinaire fond à 181°,5.

On voit donc que l'isomérie optique est accompagnée d'une isomérie physique; d'ailleurs les deux pouvoirs rotatoires ne sont pas égaux et de signes contraires.

Cette transformation isomérique a le plus grand rapport avec celle de l'hysocyamine en atropine, qui a été réalisée par MM. Ladenburg et Will dans des conditions analogues. La non-égalité des pouvoirs rotatoires et des points de fusion s'explique par ce fait que dans l'ecgonine, comme dans l'atropine et l'hysocyamine, il y a non pas un, mais deux atomes de carbone asymétriques :



Ecgonine.

L. BV.

**Sur un produit secondaire de la préparation industrielle de la cocaïne de synthèse; C. LIEBERMANN** et **P. GIESEL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 508). — Dans les eaux-mères de la cocaïne industrielle, les auteurs ont trouvé une *méthylcocaïne* fondant à 46-47°. Cette substance y existe en très petite quantité, car le traitement de plusieurs kilos de cocaïne n'a fourni que 50 grammes de ce nouvel alcaloïde.

Son *sulfate* est insoluble dans l'alcool, son *chlorhydrate* beaucoup plus soluble dans l'eau que celui de la cocaïne ordinaire. Son *nitrate* est très peu soluble dans l'eau, le *chloraurate* fond à 148°.

L'acide chlorhydrique décompose la méthylcocaïne en alcool méthylique, acide benzoïque et méthylecgonine. La *méthylecgonine* fond à 264°, son *chlorhydrate* à 236° et son *chloraurate* à 220°.

Cette *méthylcocaïne* a un pouvoir rotatoire à droite et semble l'homologue supérieur de la *cocaïne droite* décrite par MM. Einhorn et Marquardt dans le mémoire précédent. L. BV.

**Sur un produit accessoire de la synthèse de la cocaïne; C. LIEBERMANN** et **F. GIESEL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 926). — Dans un tout récent mémoire (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 508), les auteurs ont décrit un alcaloïde qu'ils ont considéré comme une *méthylcocaïne*, dérivant d'une *méthylecgonine*; fort peu de temps auparavant Einhorn et Marquardt décrivaient un isomère droit de la cocaïne, trouvé dans des conditions identiques et caractérisé par la faible solubilité de son nitrate (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 468). Ces deux bases sont en réalité identiques, ce qui découle de l'examen de leurs propriétés tant physiques que chimiques et cristallographiques. L. BV.

**Sur les principes immédiats du Scopolia atropoides; C. SIEBERT.** [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 139-145]. — L'auteur a constaté dans les racines et dans les feuilles du Scopolia atropoides la présence de l'hyoscyamine, de l'hyoscine, de l'atropine, de la scopolétine, de la bétaïne et de la choline.

AD. F.

**Recherches sur l'aloïne provenant des aloès des Barbades, de Curaçao et de Natal; E. GRŒNEWOLD** [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 115-139]. — *Aloïne de l'aloès des Barbades.* — On la prépare d'après le procédé indiqué autrefois par Tilden. On dissout l'aloès dans dix fois son poids d'eau acidulée par l'acide sulfurique et bouillante; on filtre, après refroidissement, pour éliminer des matières résineuses, puis on concentre la liqueur au cinquième de son volume primitif, en évitant autant que possible le contact de l'air : on purifie le dépôt d'aloïne par quelques cristallisations dans l'alcool à 70 0/0 bouillant.

L'aloïne forme des aiguilles jaunâtres soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool bouillant, l'acide acétique, très peu solubles dans le chloroforme, l'éther, la benzine, la ligroïne; elle fond à 147° et répond à la formule $C^{16}H^{16}O^{7} + 3H^{2}O$. Ses solutions aqueuses et alcooliques, chauffées au contact de l'air, donnent des résines noires.

Le *dérivé tribromé* $C^{16}H^{13}Br^{3}O^{7} + 4H^{2}O$ s'obtient en traitant une solution aqueuse d'aloïne par l'eau de brome et faisant cristalliser le précipité dans l'alcool; il fond à 191°.

Le *dérivé acétylé* $C^{16}H^{13}O^{7}(C^{2}H^{3}O)^{3}$ se produit lorsqu'on chauffe l'aloïne avec de l'anhydride acétique additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique; il cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches et dures, fusibles à 140-141°; il se présente parfois en cristaux fusibles à 92°, renfermant $C^{16}H^{13}O^{7}(C^{2}H^{3}O)^{3} + 0{,}5H^{2}O$.

Le *dérivé bromo-acétylé* $C^{16}H^{10}Br^{3}O^{7}(C^{2}H^{3}O)^{3}$ est une poudre jaune amorphe; on l'obtient en traitant le dérivé bromé par le chlorure ou par l'anhydride acétique.

*Aloïne de l'aloès de Curaçao.* — Elle paraît identique avec la précédente; elle renferme comme elle $C^{16}H^{16}O^{7} + 3H^{2}O$, et donne des dérivés bromés et acétylés présentant même composition et même point de fusion que les dérivés correspondants de l'aloïne des Barbades.

*Aloïne de l'aloès de Natal.* — Elle a pour formule $C^{24}H^{26}O^{10}$ et renferme une quantité d'eau de cristallisation variant entre 0,5 et 2 molécules.

Son *dérivé acétylé* $C^{24}H^{21}O^{10}(C^{2}H^{3}O)^{5}$ cristallise dans l'alcool éthéré; il se ramollit à 230° et fond à 250-255°.

Cette aloïne paraît contenir un groupe méthoxyle. Il en est de même de son dérivé acétylé. AD. F.

**Les alcaloïdes de la racine de stylophoron diphyllum; F. SELLE** [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 96-109]. — Le stylophoron ou chelidonium diphyllum renferme plusieurs alcaloïdes, parmi lesquels M. E. Schmidt a isolé en 1888 la *stylophorine*. L'auteur a refait en grand la préparation de cet alcaloïde. Il résulte de ses recherches, dont nous ne pouvons ici reproduire le détail, que la stylophorine est identique avec la *chélidonine* $C^{20}H^{19}AzO^{5}.H^{2}O$. AD. F.

**Sur l'acide p-oxyquinoléine-sulfonique; AD. CLAUS** et **M. POSSELT** [*Journ. prakt. Chem.* (2), t. **41**, p. 158-161]. — L'acide p-oxyquinoléine-sulfonique

$$C^{9}H^{5}Az(OH)(SO^{3}H) + 0{,}5H^{2}O,$$

s'obtient en dissolvant la p-oxyquinoléine dans l'acide sulfurique fumant et en précipitant ensuite par l'eau. Il cristallise en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine ; il commence à se décomposer à 270°.

Le *sel neutre de sodium* $C^9H^5Az(OH)(SO^3Na) + H^2O$ cristallise en très petites aiguilles ; il en est de même du *sel neutre de potassium* $C^9H^5Az(OH)(SO^3K) + H^2O$. Traité à froid par le brome en solution acétique, l'acide p-oxyquinoléinesulfonique donne un dérivé monobromé qui cristallise en petites aiguilles. Si l'on opère en solution aqueuse avec un excès de brome et sans refroidir, on obtient une dibromoxyquinoléine $C^9H^4Br^2Az(OH)$. AD. F.

**Sur l'huile grasse de Cyperus esculentus ; C. HELL** et **S. TWERDOMEDOFF** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1742).

Les rhizomes du *Cyperus esculentus* ou *Souchet* renferment, en même temps que du sucre, une quantité notable d'une huile que les auteurs en ont extraite, après les avoir grossièrement broyés, en les épuisant au moyen de l'éther de pétrole léger. La teneur des rhizomes en huile est de 27 à 28 0/0. Cette huile, fortement refroidie, laisse déposer une faible quantité de glycérides solides qu'il est difficile de séparer; les auteurs ont préféré la saponifier directement par la potasse alcoolique. La solution du savon obtenu a été traitée par l'acétate de plomb, et le précipité obtenu épuisé au moyen de l'éther bouillant. La solution éthérée, traitée par l'acide chlorhydrique, filtrée et débarrassée d'éther, fournit de l'acide oléique et cet acide seul, comme le prouve la constance de composition du sel de baryum obtenu dans diverses cristallisations. Cet acide oléique, traité par l'acide azoteux, fournit de l'acide élaïdique fusible à 44° ; fondu avec de la potasse, il donne de l'acide palmitique fusible à 62° ; chauffé à 200°, avec de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore, il est transformé en acide stéarique, fusible à 69°.

En dehors du glycéride de cet acide, l'huile renferme encore, en plus faible quantité, le *glycéride myristique*. On peut l'extraire du résidu de l'extraction du savon au moyen de l'éther, ou mieux, saponifier une grande quantité d'huile, décomposer le savon par l'acide sulfurique, dissoudre le mélange d'acides gras dans l'alcool et, en traitant la solution par l'acétate de magnésium et l'ammoniaque, précipiter ces acides à l'état de sels de magnésium. On décompose ensuite ces sels par l'acide sulfurique. On n'obtient ainsi qu'un seul acide qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 54°, et bout à 230-232° sous la pression de 25 millimètres; les sels de magnésium, de plomb, de cuivre ont été analysés et répondent bien à des sels de l'acide myristique.

A. FB.

---

## CHIMIE ANALYTIQUE.

**Nouvelle méthode de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau; J.-C. THRESH** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 185). — L'auteur a eu l'occasion, au cours de dosages des nitrites dans les eaux, de remarquer qu'une très petite quantité de nitrite suffit pour libérer beaucoup d'iode d'une solution sulfurique d'iodure de potassium. En réalité, ceci n'est qu'une apparence, et la véritable cause du phénomène réside dans l'action de l'oxygène de l'air. Si celui-ci fait défaut, l'iode, mis en liberté par le nitrite, est donné par la formule

$$2HI + 2HAzO^2 = I^2 + 2H^2O + 2AzO.$$

Mais s'il y a, en outre, intervention de l'oxygène libre, l'acide azotique sert de véhicule à celui-ci, et une quantité équivalente d'iode est mise en liberté :

$$2HI + O = I^2 + H^2O.$$

On peut même se servir de cette réaction pour doser l'oxygène dissous dans l'eau. Voici le résumé du mode opératoire proposé par l'auteur (voir les détails et la figure de l'appareil dans le mémoire original).

La réaction se fait dans un flacon muni d'un bouchon de caoutchouc percé de quatre trous. L'un donne passage à un entonnoir bouché et à robinet, un autre à une burette de Mohr, les deux autres à des tubes permettant à un courant de gaz d'éclairage de traverser sans cesse le flacon. Celui-ci étant ainsi parcouru par le courant de gaz et tout l'air chassé, on remplit l'entonnoir avec l'eau à essayer jusqu'au bouchon, puis on ajoute 1 centimètre cube d'une solution renfermant pour 100 centimètres cubes d'eau, 20 grammes d'iodure de potassium et $0^{gr},5$ d'azotite de sodium, et aussi 1 centimètre cube d'acide sulfurique à 25 0/0. Cette introduction déplace 2 centimètres cubes de l'eau à essayer ; on remet le bouchon et l'on charge la burette avec une solution d'hyposulfite de sodium renfermant $7^{gr},75$ de sel cristallisé par litre ($1^{cc}$ vaut

$0^{mg},25$ d'oxygène). Ouvrant le robinet et soulevant le bouchon, on fait tomber dans le flacon le contenu de l'entonnoir, puis, avec la burette, on titre l'iode mis en liberté. Si $f$ est la capacité de l'entonnoir diminuée de 2 centimètres cubes, $g$ le nombre de milligrammes d'oxygène dissous dans l'eau à essayer, $e$ le nombre de centimètres cubes de la solution d'hyposulfite qu'on a dû verser, et $b$ celui qu'on aurait dû employer si l'eau avait été exempte d'oxygène, sous la seule influence de l'azotite, on aurait

$$g = 250\,\frac{e-b}{f}.$$

Mais, pour être rigoureux, il convient de tenir compte aussi de l'oxygène dissous dans la solution d'hyposulfite consommée ; soit $c$ ce poids d'oxygène, la formule corrigée est

$$g = 250\,\frac{e-b-c}{f}.$$

Or, $c$ est proportionnel à $e$; posons $c = de$, il vient

$$g = 250\,\frac{e-b-de}{f} + 250\,\frac{e(1-d)-b}{f}.$$

La quantité $b$ se détermine par un essai dans lequel on a supprimé l'eau à essayer. Quant au coefficient $d$, l'auteur a trouvé qu'il est sensiblement égal à 0,031.

Si l'eau à essayer renferme des nitrites, il faut en tenir compte ; quant aux nitrates, ils sont absolument sans influence. La présence d'urée trouble sensiblement les résultats. L. B.

**Sur la réduction de l'acide azotique en ammoniaque, et sur un procédé de dosage de cet acide ; E. BOYER** (C. R., 1890, t. **110**, p. 954). — On n'avait pu jusqu'à présent réduire l'acide azotique à l'état d'ammoniaque, sans avoir à craindre la formation d'azote ou de composés oxygénés de l'azote. En suivant exactement les indications suivantes, on aura une réduction complète sans perte d'azote.

La solution d'azotate ne doit pas renfermer plus de 5 grammes de nitrate de sodium soit $3^{gr},17$ d'acide azotique pur. L'acide chlorhydrique employé doit avoir une densité de 1,19 au moins.

Dans un tube à essai, de 30 centimètres de longueur, de $2^{cm},2$ de diamètre, on introduit 5 grammes de zinc en grenaille qui recouvre la surface du fond du tube. On introduit, à l'aide d'une pipette, 10 centimètres cubes (quantité maximum) de la solution d'azotate, puis 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et on agite circulairement. Quand le dégagement d'hydrogène est devenu presque nul, on ajoute de nouveau 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et en 10 minutes la réduction est complète.

On introduit ensuite le contenu du tube et les eaux de lavage dans un ballon, on ajoute de la potasse pour précipiter le zinc, puis 2 grammes de magnésie caustique, et on procède à la distillation, en recueillant l'ammoniaque dans une liqueur titrée comme à l'ordinaire. P. A.

**Nouvelle méthode de séparation des acides vanadique et tungstique; C. FRIEDHEIM** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 353). — Après avoir fait une revue critique des méthodes proposées pour l'analyse des tungsto-vanadates, l'auteur indique la marche suivante, qui fournit d'excellents résultats.

La solution concentrée du sel est chauffée au bain-marie bouillant dans une grande capsule, en présence d'une solution concentrée de nitrate mercureux aussi neutre que possible. Lorsque le précipité s'est déposé, on ajoute un excès d'oxyde mercurique pour neutraliser, on fait digérer pendant 20 minutes environ. Après refroidissement, la matière insoluble est recueillie sur un filtre, lavée à l'eau, additionnée d'un peu d'azotate mercureux, puis, au moyen d'une pissette, séparée du filtre aussi complètement que possible et rejetée dans la capsule dont on s'est précédemment servi; on évapore alors au bain-marie presque à siccité. Après refroidissement, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique bien concentré, en ayant soin de remuer, et l'on chauffe au bain-marie bouillant pendant cinq minutes la capsule recouverte d'un verre.

Tout le vanadium passe à l'état de chlorure de vanadyle, tandis que la plus grande partie de l'acide tungstique et de l'oxyde de mercure se dissolvent. La solution bleue est additionnée d'un grand excès d'eau; l'acide tungstique se reprécipite alors, tandis que le vanadium et le mercure restent dissous. Le résidu est recueilli sur un filtre, puis redissous dans l'acide chlorhydrique concentré chaud. Au bout de 24 heures de repos, le précipité est recueilli sur un filtre lavé à l'eau acidulée par très peu d'acide chlorhydrique. La capsule est lavée par quelques gouttes d'ammoniaque, ce liquide est évaporé dans un creuset de porcelaine taré dans lequel on dépose ensuite le filtre encore humide chargé d'acide tungstique et d'oxyde mercureux; on sèche au bain-marie, puis on incinère sous la hotte et on a l'anhydride tungstique pur.

La liqueur filtrée est portée à 80° et précipitée par un courant prolongé d'acide sulfhydrique; on filtre pour séparer le sulfure mercurique, puis la liqueur filtrée renfermant le chlorure de vanadyle est évaporée à sec au bain-marie, le résidu repris par l'acide nitrique concentré ; ces deux dernières opérations sont renouvelées deux fois chacune successivement; enfin l'acide vanadique hydraté brun est redissous dans l'acide azotique très étendu et la liqueur évaporée dans une capsule de platine tarée. (Les parcelles d'acide vanadique non dissoutes et restées adhérentes à la capsule de porcelaine sont redissoutes dans quelques gouttes d'ammoniaque, et cet extrait est évaporé avec le restant dans la capsule de platine.) On grille alors le tout dans une flamme oxydante, en évitant d'atteindre la fusion complète du résidu, lequel est formé d'une masse cristalline d'anhydride vanadique, renfermant comme seule impureté 0,1 à 0,2 0/0 l'anhydride tungstique. On tient compte de ce dernier en reprenant par l'acide sulfurique étendu en présence d'acide sulfureux; le vanadium se dissout à l'état de sulfate de vanadyle, tandis que l'anhydride tungstique reste comme résidu. En évaporant la liqueur filtrée jusqu'à siccité, puis calcinant, on obtient un résidu de $V^2O^5$ pur.

Quant à la liqueur filtrée séparée des sels de mercure, on la précipite par l'acide sulfhydrique; l'alcali reste dissous et peut être dosé à l'état de sulfate.

Il faut avoir bien soin d'employer des réactifs très purs, autrement les impuretés iraient s'accumuler dans l'anhydride vanadique, qu'elles rendraient infusible. L. B.

**Sur la séparation et le dosage de l'étain et du titane, avec application spéciale à l'analyse des silicates; A. HILGER et H. HAAS** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 458). — Le procédé de séparation des acides stannique et titanique consiste à calciner leur mélange au rouge sombre dans un courant d'hydrogène; l'étain seul est réduit à l'état métallique et devient soluble dans l'acide chlorhydrique à 20 0/0, tandis que l'anhydride titanique reste insoluble. Voici les détails de la méthode :

Le mélange des anhydrides stannique et titanique est chauffé dans un tube en verre vert de 15 à 20 centimètres de long pendant un quart d'heure, au sein d'un courant d'hydrogène; le refroidissement a lieu dans ce même courant. On fait alors tomber la masse dans un vase à filtrations chaudes, on lave le tube, s'il est nécessaire, avec un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20 0/0, on fait bouillir doucement pendant une demi-heure en ayant soin de renouveler le liquide qui s'évapore, puis on filtre après refroidissement. La liqueur filtrée est précipitée par l'acide sulfhydrique, le sulfure stannique recueilli sur un filtre, lavé à l'eau renfermant un peu d'acétate d'ammonium, puis réduit dans un courant d'hydrogène, repris par l'acide azotique et enfin pesé à l'état d'anhydride stannique.

Quant au contenu du filtre, il est incinéré avec ce dernier, puis fondu avec dix fois son poids de carbonate de potassium. On reprend par 200 centimètres cubes d'eau, puis on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré pour dissoudre complètement le titanate acide de potassium; on neutralise par le carbonate de sodium solide, puis on ajoute 2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on étend d'eau de manière à faire 400 centimètres cubes et on fait bouillir pendant six heures. Tout l'acide titanique se précipite, on le recueille et on le pèse après calcination. Si l'on observe minutieusement toutes ces prescriptions, on arrive à des résultats très satisfaisants.

Lorsqu'on veut doser l'étain dans des minéraux ou roches silicatées, on se débarrasse d'abord de la silice. On prend 5 à 10 grammes de matière finement pulvérisée, on place la poudre dans une capsule de platine avec de l'acide sulfurique étendu, puis on ajoute progressivement un excès d'acide fluorhydrique concentré et on chasse la silice à l'état de $SiFl^4$, en ayant soin de ne pas chauffer trop fort. Après évaporation au bain-marie jusqu'à consistance pâteuse, on fait passer la masse dans une capsule de porcelaine, on neutralise par une lessive alcaline, on ajoute encore 2 grammes d'acide sulfurique concentré, on étend à 400 centimètres cubes et on fait bouillir pendant six heures. Les acides stannique et titanique se précipitent complètement (en entraînant parfois un peu de fer comme seule impureté); on les sépare l'un de l'autre comme il a été dit plus haut. La liqueur filtrée renferme les autres éléments de la matière silicatée. L. B.

**Sur le « gaz-volumètre », appareil permettant d'éviter tout calcul de réduction dans les lectures de volumes gazeux; G. LUNGE** ((*D. ch. G.*, t. **23**, p. 440). — Le principe de l'appareil est le même que celui du compensateur Doyère, et que celui des instruments proposés par MM. U. Kreusler (*Ibid.*, t. **17**, p. 29), par l'auteur lui-même (*Chem. Ind.*, 1885, p. 163) et par Cl. Winkler (*D. ch. G.*, t. **18**, p. 2533).

Les appareils destinés à permettre la mesure d'un volume gazeux se composent le plus souvent de deux tubes, reliés par un tube de caoutchouc épais rempli de mercure; l'un A est la burette à gaz ou tube mesureur, l'autre C est le tube à pression. Au moyen d'un tube en Y, et de caoutchoucs, on adjoint à ce système un troisième tube vertical B, fermé par en haut, marqué d'un trait de repère et renfermant une masse invariable d'air telle que, sous la pression de 760 millimètres et à la température de 0°, le mercure affleure au trait : ce tube est dit tube à réduction. Il est clair que si l'on a soin de maintenir toujours le mercure au même niveau dans les tubes A et B, et en même temps de faire affleurer le mercure au trait marqué sur le tube B, le gaz contenu dans le tube A occupera le même volume que s'il se trouvait dans les conditions normales de température et de pression; une simple lecture donnera donc sans calcul le volume cherché. Il faut, bien entendu, que les deux tubes soient à la même température. Le gaz enfermé dans le tube B est pris le plus souvent à l'état saturé de vapeur d'eau, afin d'être comparable au gaz à mesurer.

Nous nous bornons ici à énoncer le principe de la méthode, renvoyant au mémoire original pour les détails et la figure des appareils. Le procédé s'applique à de nombreux dosages : acide carbonique, azote des matières organiques ou de l'urée, nitromètre, etc. Dans le cas des dosages d'azote, le tube mesureur doit être muni d'une tubulure latérale fermant à robinet ou à pince, pour l'introduction de la lessive de potasse. L. B.

**Sur le dosage de l'aldéhyde formique au moyen de l'ammoniaque; G. LÖSEKANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1565).— **W. ESCHWEILER** (*ibid.*, t. **22**, p. 1929).— Legler (t. **41**, p. 55) a indiqué un procédé de dosage de l'aldéhyde formique qui consiste à la transformer par l'ammoniaque en hexaméthylène-amine suivant l'équation

$$6CH^2O + 4AzH^3 = (CH^2)^6Az^4 + 6H^2O,$$

et à doser l'alcali employé dans la réaction par une liqueur acide titrée. Suivant M. Lösekann, le procédé de Legler ne tient pas compte de la basicité de l'hexaméthylène-amine formée, qui neutralise une molécule de l'acide employé pour la titration, 6 molécules d'aldéhyde formique correspondant, non pas à 4, mais à 3 molécules d'ammoniaque. Chaque molécule d'acide sulfurique, $SO^4H^2$, correspond alors dans le calcul à $4CH^2O$.

M. Eschweiler a constaté l'exactitude de ces observations, si l'on emploie, comme l'a fait M. Lösekann, le méthylorange ou la cochenille comme indicateur; mais, suivant lui, le calcul de Legler est exact, et l'hexaméthylène-amine ne joue aucun rôle, lorsqu'on emploie le tournesol ou la phtaléine du phénol. Il a aussi observé que, contrairement aux indications de Legler, la réaction entre l'aldéhyde formique et l'ammoniaque demande un certain temps, et qu'il est utile de l'accélérer en chauffant pendant quelques instants à 100°. A. FB.

**Dosage des sucres au moyen d'une solution de carbonate cupropotassique ; H. OST** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1035). — L'auteur appelle l'attention sur la liqueur de Soldaïni proposée en 1876 pour remplacer le réactif de Fehling dans le dosage des glucoses ; ce réactif est constitué par une dissolution de carbonate de cuivre dans le bicarbonate de potassium.

Le carbonate cuivrique est soluble à froid dans une solution concentrée de carbonate de potassium ; la liqueur, fortement colorée en bleu, renferme un carbonate cupropotassique très soluble, cristallisable en fines aiguilles bleues. Cette solution est assez altérable par la chaleur, elle fournit alors des dépôts de carbonates basiques ou d'oxyde cuivriques et ne pourrait donc être employée au dosage des sucres. Mais si l'on ajoute au mélange une quantité suffisante de bicarbonate de potassium, la liqueur devient inaltérable à l'ébullition. Les solutions de carbonate cupropotassique se décomposent du reste par l'addition à froid d'un grand excès d'eau. Il est à remarquer que les carbonates de sodium dissolvent très peu de carbonate de cuivre.

On prépare une liqueur très convenable pour les analyses en dissolvant, pour faire 1 litre de solution, d'abord 250 grammes de carbonate de potassium et 100 grammes de bicarbonate de potassium, puis 23gr,5 de sulfate de cuivre cristallisé. La puissance du réactif varie un peu, comme pour la liqueur de Fehling, avec la composition des matières réagissantes.

I. *Analyses volumétriques.* — 50 centimètres cubes du réactif, préparé comme il a été dit, sont décolorés par 25 centimètres cubes d'une solution à 0,4 0/0 de sucre interverti pur, après dix minutes environ d'ébullition. Lorsque la réaction est terminée, la liqueur surnageant l'oxyde cuivreux est parfaitement incolore et non jaune, comme avec la liqueur de Fehling. La présence du saccharose augmente très légèrement le pouvoir réducteur du sucre interverti vis-à-vis du réactif ; cet effet n'a lieu que si le saccharose prédomine par rapport au sucre interverti.

II. *Analyse pondérale.* — On ajoute à 50 centimètres cubes de réactif, une quantité de liqueur sucrée renfermant au moins 0gr,1 de sucre interverti ; on étend à 75 centimètres cubes, et on fait bouillir cinq à six minutes; on recueille $Cu^2O$, on réduit à l'état de cuivre, et on pèse en suivant les indications de Soxhlet. Chaque milligramme de sucre interverti précipite exactement 3$^{mg}$,4 de cuivre métallique. Si l'on s'écarte notablement des proportions indiquées pour les éléments réagissants, le facteur varie un peu. On trouvera dans le mémoire original le tableau de ces variations, ainsi que ceux relatifs à l'influence du saccharose. Pour des matières très pauvres en glucose, on emploie une solution de carbonate cupro-potassique cinq fois plus pauvre que celle précédemment indiquée (par litre 3$^{gr}$,6 sulfate de cuivre, 250 gr. carbonate de potassium, 100 gr. bicarbonate de potassium); il est alors bien plus commode d'opérer pondéralement. L. B.

**Dosage volumétrique du tannin; E. GUÉNEZ** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 532). — La méthode repose sur les principes suivants :

Le tannin et l'émétique additionné d'une couleur d'aniline forment un précipité qui entraîne la matière colorante. Si la proportion de tannin est suffisante, le liquide est complètement décoloré. La quantité d'émétique et la quantité de tannin sont proportionnelles. L'acide gallique ne donne pas la même réaction : le précipité de gallate d'antimoine ne se fait pas immédiatement. On prépare une solution formée de 12 grammes d'émétique, 1 gramme de vert Poirrier 4JE et d'un litre d'eau distillée.

On titre cette liqueur avec une solution de tannin pur à 5 ou 6 grammes par litre.

Pour faire un dosage, on fait bouillir 20 centimètres cubes de la solution colorée d'émétique étendue de son volume d'eau. On fait couler au moyen d'une burette graduée la solution de tannin jusqu'à ce que le liquide soit décoloré.

Cette méthode, très sûre et très rapide pour l'analyse des extraits industriels, n'est pas applicable au dosage du tannin dans les vins.

P. A.

Le Gérant : G. MASSON.

---

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 33.10.90.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

### N° 110. — Blanchiment de la cire d'abeilles et composition de la cire blanche; par MM. A. et P. BUISINE.

Dans le but d'établir la composition de la cire d'abeilles blanchie, nous avons décoloré divers échantillons de cire jaune pure par les différents procédés employés à cet effet et étudié, par la méthode que nous avons décrite dans une précédente note (*Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. **3**, p. 867), les modifications que cette opération apporte dans la composition du produit.

Le plus souvent la cire est blanchie par simple exposition à l'air. Pour cela on la coule en copeaux qu'on expose à la campagne autant que possible en pleine lumière. La matière colorante subit ainsi une combustion totale et, suivant les conditions, la cire est complètement décolorée dans un laps de temps qui peut varier de dix à trente jours.

Lorsque la cire est ainsi exposée à l'air, la teinte ne va pas en s'abaissant graduellement et uniformément, mais on voit apparaître sur les copeaux des points blancs qui vont rapidement en s'agrandissant. L'oxydation de la matière colorante commence donc en certains points et se propage de proche en proche.

Pour blanchir la cire de cette façon, il faut l'action de l'air et de la lumière; c'est sous l'influence des rayons directs du soleil que le blanchiment se fait le plus rapidement. De la cire jaune placée dans un flacon où circule de l'air, mais dans l'obscurité, ne se décolore pas du tout. Il en est de même si on remplace l'air par de l'oxygène pur et même par de l'oxygène fortement ozoné, tel qu'on l'obtient par l'appareil à effluve de M. Berthelot. Mais, si on fait intervenir la lumière, le blanchiment se fait très rapidement, surtout dans l'oxygène ozoné.

Ce n'est donc pas, comme on l'admet généralement, simplement l'ozone qui effectue la combustion de la matière colorante; celui-ci, comme l'oxygène pur ou l'oxygène de l'air, ne devient actif, c'est-à dire apte à produire cette combustion, qu'en présence des rayons solaires. Du reste, le soleil n'agit pas par l'élévation de température qu'il produit, car, même à la température de 60°, l'ozone n'attaque pas la matière colorante de la cire à l'obscurité.

L'oxygène et l'ozone acquièrent donc par l'insolation, comme cela a été constaté aussi pour d'autres gaz, une énergie beaucoup plus grande, et leur pouvoir comburant s'exalte. On sait du reste l'action destructive que le soleil a sur certaines matières colorantes, cependant assez réfractaires à l'action des réactifs.

La lumière est donc l'agent indispensable à l'opération du blanchiment à l'air..Au soleil la cire se décolore, beaucoup plus lentement il est vrai, même en l'absence de l'air, dans le vide, et aussi dans les gaz inertes, tels que l'acide carbonique, l'azote, etc.

Nous avons analysé une série d'échantillons de cires jaunes pures blanchies à l'air, et nous donnons dans le tableau suivant les limites entre lesquelles varient les résultats des différentes déterminations en mettant en regard les nombres qu'on obtient avec les cires jaunes pures employées.

| | POINT de fusion. | ACIDES libres en milligr. de KOH pour 1 gr. de cire. | TOTALITÉ des acides en milligr. de KHO pour 1 gr. de cire. | IODE FIXÉ pour 100 de cire. | VOLUME d'hydrogène à 0° et 760 fourni par 1 gr. de cire. | CARBURES pour 100 de cire. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cires jaunes pures. | 63-64° | 19 à 21 | 91 à 95 | 10 à 11 | 53,5 à 55cc | 13 à 14 |
| Cires pures blanchies à l'air..... | 63,5-64° | 20 à 21 | 93 à 100 | 6 à 7 | 54 à 55cc | 11 à 12 |

Dans le blanchiment à l'air, les cires jaunes pures ne perdent qu'une faible portion de leur poids, de 1 à 2 0/0 environ. Le point de fusion du produit reste sensiblement le même ; il ne se forme que des traces d'acides solubles dans l'eau ; les acides libres et les acides combinés n'augmentent que dans une faible proportion, ils restent à peu près dans les limites fixées pour les cires jaunes. La totalité des acides ne dépasse pas une proportion correspondant à 100 milligrammes de KHO pour 1 gramme de cire, tandis que la limite extrême pour les cires jaunes est fixée à 97 milligrammes. L'hydrogène dégagé par la chaux potassée, qui mesure la quantité d'alcool, reste le même. On constate seulement une notable diminution dans la quantité des carbures, et surtout dans le titre d'iode; celui-ci baisse environ de moitié. C'est donc surtout par le titre d'iode que les cires blanchies à l'air diffèrent des cires jaunes dont elles proviennent.

Il en résulte que dans le blanchiment par l'air, outre la matière colorante, qui subit une combustion totale, les composés non saturés de la cire, les acides de la série oléique et les carbures non saturés fixent de l'oxygène pour donner des composés saturés, qui ne sont plus susceptibles d'absorber de l'iode.

Les carbures de la cire ainsi blanchie sont en effet moins riches en carbures non saturés. Les carbures de la cire blanche fondent de 51°,5 à 53° et absorbent de 14,30 à 15 0/0 d'iode, tandis que les carbures de la cire jaune fondent à 49°,5 et fixent 22 0/0 d'iode.

Dans la pratique, on ne blanchit jamais la cire pure; les blanchisseurs ajoutent toujours à la cire, avant de la couler en copeaux, une certaine quantité de suif, de 3 à 5 0/0. Il y a à cela plusieurs raisons; la principale est que la cire pure blanchie à l'air est trop cassante; en outre, en présence d'une petite quantité de suif, le blanchiment est beaucoup plus rapide; du reste c'est le seul moyen d'obtenir des produits tout à fait blancs. L'addition de suif faite dans ces proportions est généralement admise; elle n'est pas considérée comme une falsification et elle est théoriquement, comme nous allons le montrer, parfaitement justifiée.

Nous avons analysé une série d'échantillons de cires jaunes blanchies avec addition de suif dans les proportions de 3 à 5 0/0, et nous donnons dans le tableau suivant les résultats obtenus avec ceux fournis par les cires jaunes employées.

| | POINT de fusion. | ACIDES libres en milligr. de KHO pour 1 gr. de cire. | TOTALITÉ des acides en milligr. de KHO pour 1 gr. de cire. | IODE FIXÉ pour 100 de cire. | VOLUME d'hydrogène à 0° et 760 fourni par 1 gr. de cire. | CARBURES pour 100 de cire. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cires jaunes pures. | 63-64° | 19 à 21 | 91 à 95 | 10 à 11 | 53,5 à 55cc | 13 à 14 |
| Cires blanchies à l'air avec addition de 3 à 5 pour 100 de suif.......... | 63,5-64° | 21 à 23 | 105 à 115 | 6 à 7 | 53,5 à 57cc | 11 à 12 |

Les cires blanchies à l'air avec addition de suif dans les proportions admises diffèrent donc des cires jaunes pures par leur teneur en acides, leur titre d'iode et la proportion de carbures qu'elles renferment.

Les acides libres augmentent un peu. La totalité des acides augmente notablement, dépasse 100 milligrammes de KHO pour

1 gramme de cire et peut aller jusqu'à 115 milligrammes. Le titre d'iode est de beaucoup inférieur à celui des cires jaunes; il en résulte que l'acide oléique de la cire disparaît en même temps que celui du suif ajouté. Les carbures sont en plus petite quantité et moins riches en carbures non saturés que ceux des cires jaunes. Le volume d'hydrogène obtenu par action de la chaux potassée n'augmente que très peu par suite de la formation d'une petite quantité d'acides oxyoléiques.

Voici, du reste, comment se comporte le suif seul exposé à l'air.

| | POINT de fusion. | ACIDES libres en milligr. de KHO pour 1 gr. de suif. | TOTALITÉ des acides en milligr. de KHO pour 1 gr. de suif. | IODE FIXÉ pour 100 de suif. | VOLUME d'hydrogène à 0° et 760 fourni par un gr. de suif. |
|---|---|---|---|---|---|
| Suif frais.......... | 47°,5 | 2,75 | 202 | 36,01 | 52cc,5 |
| Le même exposé à l'air pendant quarante jours en couche mince.... | 48°,5 | 4,86 | 213 | 27,68 | 60cc,4 |

On voit qu'ici encore les acides gras augmentent, tandis que le titre d'iode, c'est-à-dire l'acide oléique diminue. Le volume d'hydrogène, dû d'abord à l'action de la potasse sur la glycérine du suif, augmente par suite de la formation d'acides oxyoléiques qui sont également attaqués dans les conditions de l'opération par la potasse en fusion avec dégagement d'hydrogène.

Les résultats obtenus avec les cires blanches du commerce, c'est-à-dire celles blanchies avec addition de suif, doivent toujours rester dans les limites indiquées plus haut si le suif n'a pas été ajouté en quantité exagérée.

Ces résultats montrent le mode d'action du suif dans le blanchiment; il agit par l'acide oléique qu'il renferme; celui-ci, facilement oxydable, entraîne en s'oxydant la combustion de la matière colorante, et plus il y a en présence de composés non saturés, susceptibles de fixer l'oxygène, plus le blanchiment est rapide. L'essence de térébenthine, ajoutée en petite quantité à la cire, se comporte comme le suif.

D'autres procédés peuvent encore être employés pour décolorer les cires brutes, tel est, par exemple, le noir animal. Il suffit pour cela de maintenir la cire en fusion en présence d'une certaine quantité de noir; celui-ci retient toute la matière colorante, et par filtration on obtient la cire tout à fait incolore.

On peut aussi employer certains réactifs oxydants, tels que le permanganate de potassium ou le bichromate de potassium, en liqueur acide; ces procédés donnent de bons résultats dans la pratique; il en est de même de l'eau oxygénée.

Les agents réducteurs, tels que l'acide sulfureux, les sulfites, hydrosulfites, n'agissent pas sur la matière colorante des cires. Quant au chlore, il ne peut pas être utilisé pour le blanchiment de la cire. Il la décolore bien cependant, mais la cire retient du chlore comme elle absorbe l'iode et en proportion équivalente; sa constitution est ainsi profondément modifiée, et elle devient impropre aux différents usages auxquels elle est destinée.

Nous donnons dans le tableau suivant la composition de la cire blanchie par les différents procédés que nous avons expérimentés.

| | POINT de fusion. | ACIDES libres en milligr. de KHO pour 1 gr. de cire | TOTALITÉ des acides en milligr. de KHO pour 1 gr. de cire. | IODE FIXÉ pour 100 de cire. | VOLUME d'hydrogène à 0° et 760 fourni par 1 gr. de cire. | CARBURES pour 100 de cire. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cire jaune pure.... | 63°5 | 20,17 | 93,49 | 10,87 | 53cc | 13,54 |
| La même blanchie à l'air avec 5 p. 100 d'essence de térébenthine......... | 63,5 | 20,2 | 100,4 | 6,78 | 54,9 | 12,39 |
| La même blanchie par l'eau oxygénée.. ........... | 63,5 | 19,87 | 98,42 | 6,26 | 56,1 | 12,53 |
| Cire jaune pure.... | 63° | 20,40 | 95,06 | 11,23 | 54,5 | 14,30 |
| La même décolorée par le noir....... | 63 | 19,71 | 93,20 | 11,36 | 53,6 | 13,30 |
| La même décolorée par le permanganate............ | 63°,7 | 22,63 | 101,29 | 2,61 | » | » |
| | 63,5 | 21,96 | 99,23 | 5,80 | 55,5 | 13,34 |
| La même décolorée par le bichromate. | 63,2 | 21,86 | 98,90 | 7,94 | 51 | 13,24 |
| | 64 | 23,43 | 107,72 | 1,08 | 53,6 | 11,77 |

La composition des cires décolorées par les procédés chimiques, permanganate de potasse, bichromate, etc., est, on le voit, assez variable; la proportion d'acides notamment que renferme le produit après le traitement est plus ou moins grande, suivant que l'oxydation a été poussée plus ou moins loin.

Ces résultats montrent les modifications qui se produisent dans la composition de la cire blanchie par les différents procédés employés; les nombres obtenus permettent d'établir si une cire blanche est pure et jusqu'à un certain point par quel procédé elle a été blanchie; ils nous serviront de base pour la recherche des falsifications dont ce produit est l'objet.

### N° 111. — Sur la constitution de la benzopinacoline β; par M. Maurice DELACRE (1).

On admet généralement avec M. M. Thörner et Zincke que la benzopinacoline β répond à la formule $(C^6H^5)^3{\equiv}C.CO\text{-}C^6H^5$ et correspond à celle que Boutlerow a attribuée à la pinacoline ordinaire.

Les auteurs ont appuyé leur manière de voir sur les réactions qui prennent naissance sous l'action des alcalis et des agents d'oxydation ; dans les deux cas, la molécule se scinde avec formation d'un dérivé triphénylé. Mais quelque intéressantes que soient ces réactions, elle ne peuvent être, à mon avis, que d'une valeur secondaire pour établir la constitution de ce corps.

L'hydrocarbure de réduction de la benzopinacoline β a été considéré par MM. Thörner et Zincke comme répondant à la formule $(C^6H^5)^3{\equiv}C.CH^2\text{-}C^6H^5$. Ainsi que l'a fait remarquer M. Anschütz, c'est, sans doute possible, l'hydrocarbure symétrique $(C^6H^5)^2{=}CH.\bar{C}H(C^6H^5)^2$. Il y a donc là un puissant argument en faveur de la constitution symétrique de la benzopinacoline β.

J'ai constaté de plus que ce corps ne régit pas sur la phénylhydrazine; la formule de Boutlerow se trouve donc encore une fois en défaut.

Enfin l'hydrogénation de la benzopinacoline β fournit un argument décisif en faveur de la formule symétrique. Au moyen du zinc-éthyle, on parvient à y fixer une molécule d'hydrogène; l'alcool benzopinacolique β, que l'on obtient ainsi, se déshydrate avec la plus grande facilité pour donner le tétraphényléthylène; il ne répond donc pas à la formule $(C^6H^5)^3{\equiv}C.CH(OH).C^6H^5$.

On pourrait faire une objection à cette expérience en disant que le zinc éthyle pourrait, avant d'hydrogéner la benzopinacoline β, la transformer en un autre isomère, par exemple en dérivé α, pour lequel on admet la formule symétrique. Je répondrai à cela que c'est précisément le contraire qui a lieu, car, sous l'influence du zinc éthyle, l'isomère α se transforme en β.

---

(1) Un mémoire plus étendu a paru dans les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3ᵉ série, t. **20**, juillet 1890.

Un dernier fait que j'ai constaté en faveur de l'opinion que je défends, c'est l'oxydation du tétraphényléthylène à l'aide du permanganate en solution acétique; on obtient le dérivé β. M. Behr a montré qu'en employant l'acide chromique c'est le dérivé α que l'on obtient.

Si donc l'on voulait se servir de l'argument que l'on a fait valoir en faveur de ce dernier, on se trouverait amené à cette conclusion étrange que les deux dérivés ont la même constitution . C'est assez dire que, à mon avis, la benzopinacoline α réclame de nouvelles recherches; je dirigerai mon travail dans ce sens.

## N° 112. — Sur une réaction caractéristique de la cocaïne;

### par M. A.-J. FERREIRA DA SILVA.

On sait quelle difficulté présente la recherche toxicologique des alcaloïdes végétaux, non seulement à cause de leur séparation, toujours pénible, des tissus et des organes suspects et de la présence possible de ptomaïnes, mais parce que certains de ces alcaloïdes ne peuvent pas se déterminer par des moyens chimiques.

La cocaïne est un de ces alcaloïdes qui ne possédaient, jusqu'à ce moment, de réaction chimique *caractéristique*. De là l'impossibilité de la déterminer par des voies exclusivement analytiques.

On tourne parfois la difficulté en ayant recours à l'expérimentation physiologique sur des animaux, tels que grenouilles, cobaye, lapins ou chiens. Mais il ne peut arriver que les phénomènes produits par l'administration de l'alcaloïde soient des effets banaux ou peu précis, ou que les animaux ne soient bien sensibles à son action; de sorte qu'il faudrait disposer d'une portion relativement grande de matière, ce qui n'arrive pas dans la plupart des recherches toxicologiques.

La cocaïne produit la mydriase, l'anesthésie locale et un ralentissement dans les battements du cœur chez les grenouilles. Mais la dilatation de la pupille des chats n'est pas un phénomène bien constant, même avec une solution de cocaïne à 1/10. Pour déterminer l'anesthésie locale à l'aide de la cocaïne, il faut disposer de solutions à 1/100, ou plus concentrées, et encore cet effet est très passager; le ralentissement des battements du cœur des grenouilles, pour être bien observé, exige des portions de matière encore plus considérables. Bref, on ne peut faire les essais physiologiques sur les animaux de petite taille sans risquer de perdre, avec peu probabilité de réussite, la plupart de la matière dont on peut disposer pour les essais dans une expertise toxicologique.

La détermination analytique de la cocaïne serait donc un grand pas pour la recherche toxicologique de cet alcaloïde et épargnerait aux chimistes beaucoup de tâtonnements et d'incertitudes; ce serait aussi de quelque portée pour l'organisation des méthodes d'analyse des alcaloïdes connus.

C'est une réaction caractéristique de la cocaïne que je viens de trouver au cours d'une recherche toxicologique. Ce n'est pas une réaction de coloration comme la plupart de celles que l'on utilise pour l'identification des alcaloïdes: mais elle repose sur la production de certains produits odorants, production cependant comparable en sensibilité à beaucoup de réactions colorées. Voici la réaction : On traite une petite portion de cocaïne ou d'un de ses sels à l'état solide, ou le résidu de l'évaporation à siccité au bain-marie, de ses solutions, par quelque gouttes d'acide nitrique fumant. de densité 1,4; on évapore à siccité au bain-marie, on traite le résidu de l'évaporation par une ou deux gouttes d'une solution alcoolique concentrée de potasse, et on mélange bien avec une baguette de verre; on observe une odeur distincte, qui rappelle celle de la menthe poivrée.

Dans les analyses toxicologiques où l'on dispose de petites portions de matière, on fera bien en évaporant dans de petites capsules en porcelaine (3 centimètres de diamètre et 4 centimètres cubes de capacité) placées sur un petit bain-marie, qu'on peut faire faire *ad hoc*, et en se servant pour l'agitation de petites baguettes en verre de 3 millimètres de diamètre.

On remarquera que le *modus faciendi* est presque le même que pour reconnaître l'atropine (réaction de *vitali*). Mais les réactifs ci-dessus n'avaient été employés jusqu'à ce jour que pour la production de réactions colorées.

La réaction que j'ai exposée permet, dis-je, de distinguer la cocaïne des autres alcaloïdes du même groupe.

On sait que la cocaïne appartient, dans la classification analytique de Draggendorff, au groupe des alcaloïdes qu'on peut retirer d'une solution aqueuse ammoniacale par la benzine. On trouve dans ce groupe l'atropine, la brucine, la cinchonine, la codéine, la delphinine, l'ésérine, l'hyosciamine, la narcotine, la pilocarpine, la quinine, la quinidine, la sabadilline, la strychnine et la vératrine. C'est le groupe d'alcaloïdes le plus complexe et le plus important par le nombre et l'énergie des poisons y inclus.

Or voici l'action des réactifs ci-dessus sur lesdits alcaloïdes, comprenant la couleur du résidu obtenu par l'évaporation, après le traitement à l'acide azotique, l'évaporation devant être menée jusqu'au bout, la couleur développée par l'action de la potasse en solution alcoolique et l'odeur produit :

| | |
|---|---|
| *Atropine*....... | Résidu jaunâtre. Couleur violette. Pas d'odeur. |
| *Hyosciamine*... | Résidu presque incolore. Couleur violette. Pas d'odeur. |
| *Strychnine*.... | Résidu jaune citron. Couleur orange et après rougeâtre persistante. Pas d'odeur. |
| *Codéine*........ | Résidu jaunâtre. Couleur brun-rougeâtre persistant. Pas d'odeur. |
| *Esérine*........ | Résidu vert sur les bords. Brun-noir. Odeur désagréable qui rapelle la phénylcarbylamine. |
| *Delphinine*..... | Résidu jaune ambré. Devient plus brun. Odeur *sui generis* peu sensible. |
| *Brucine*...... | Résidu jaune. Couleur jaune. Odeur peu sensible. |
| *Vératrine*...... | Résidu jaunâtre. Couleur un peu plus foncée. Odeur particulière peu sensible. |
| *Sabadilline*.... | Résidu légèrement jaunâtre. Couleur jaune-brun. Odeur fraîche et suave particulière. |
| *Narcotine*.... | Résidu jaune citron. Couleur plus foncée. Odeur désagréable, très différente de celle de la cocaïne et moins forte. |
| *Quinine*....... | Résidu légèrement jaunâtre. La couleur ne change pas. Pas d'odeur caractéristique. |
| *Quinidine*...... | Résidu légèrement jaunâtre. Pas de couleur. Pas d'odeur. |
| *Cinchonine*... | Résidu presque incolore. Pas de couleur. Pas d'odeur. |
| *Pilocarpine*.... | Résidu incolore. Couleur légèrement jaunâtre. Pas d'odeur. |

En résumé, l'atropine, l'hyosciamine, la strychnine, la codéine et l'ésérine donnent des colorations, et cette dernière produit encore un principe odorant désagréable qui rappelle celui de la phénylcarbylamine. La delphinine, la brucine, la vératrine ne donnent que des principes d'une odeur peu active qu'on ne peut pas confondre avec celle de la cocaïne, et qui me paraissent peu propres pour la recherche analytique. La sabadilline et la narcotine pourront se reconnaître par ce moyen. Les autres alcaloïdes ne donnent pas de réactions sensibles de ce genre.

Non seulement la réaction citée est caractéristique, elle est aussi très sensible. J'ai pu reconnaître par ce moyen jusqu'à un demi-décimilligramme de chlorhydrate de cocaïne.

## N° 113. — Équilibres et déplacements réciproque des alcalis volatils; par M. BERTHELOT.

La statique chimique est régie par deux principes : celui du travail maximum, qui tient compte seulement des énergies intérieures des systèmes et détermine les réactions exothermiques; tandis que celui de la dissociation fait intervenir les énergies calorifiques extérieures et détermine les réactions endothermiques. Le concours de ces deux principes a permis d'expliquer tous les phénomènes chimiques, et spécialement les actions réciproques des acides et des bases dans l'état de dissolution, actions sur lesquelles les conceptions anciennes ne fournissaient que des notions vagues ou inexactes : les méthodes de la thermochimie ont précisé les faits et ses principes les ont expliqués. Il paraît opportun d'entrer à cet égard dans de nouveaux détails, afin d'éclaircir certaines difficultés et confusions, amenées par l'obligation, souvent mal comprise, de tenir compte du jeu simultané de deux lois différentes dans l'interprétation des faits.

Plusieurs cas peuvent avoir lieu.

Si les corps initiaux ou produits n'éprouvent aucune dissociation et s'ils sont dans les conditions favorables à la mise en train de la réaction, c'est la grandeur des chaleurs dégagées qui détermine uniquement les phénomènes.

Mais si certains des corps initiaux ou produits sont susceptibles de dissociation, il faut tenir compte de l'existence et du degré de cette dissociation. Soit, par exemple, un sel dissous, mais en partie dissocié en acide et base libres, le tout formant un système en équilibre; mettons en présence une autre base : quelle qu'en soit la force relative, elle tendra nécessairement à s'emparer de la fraction d'acide libre, résultant de la dissociation du sel antagoniste.

Par suite, l'équilibre primitif sera troublé et une nouvelle dose du sel initial se dissociera, en régénérant quelque proportion d'acide ; laquelle sera prise à son tour par la seconde base, et ainsi de suite. Si le sel de la seconde base est susceptible d'être éliminé par insolubilité ou volatilité, nous entrerons dans l'application des lois de Berthollet. S'il est, au contraire, soluble et demeure en présence des corps primitifs, sans éprouver lui-même aucune dissociation, il tendra à se produire en totalité dans les liqueurs, la base dont le sel est dissocié étant en définitive déplacée par la base qui forme un sel non dissocié. Suivant que la seconde base dégagera plus de chaleur que la première ou moins, la réaction complète pourra être soit exothermique, soit endothermique. Dans les deux cas pareillement, elle est la conséquence nécessaire du jeu de la dissociation, concourant avec celui du principe du travail maximum : la première décompose le sel en acide et base, et la seconde combine l'acide, au fur et à mesure de sa mise en liberté avec l'autre base.

La plupart des déplacements de ce genre dégagent de la chaleur. Cependant il peut en exister qui absorbent de la chaleur, comme le montrent, en fait, les réactions du carbonate de soude dissous agissant à la température ordinaire sur le chlorhydrate ou le sulfate d'ammoniaque dissous, lesquelles aboutissent à la formation d'un composé non dissocié (chlorure ou sulfate sodique), donnant lieu à la plus forte absorption de chaleur possible. J'ai découvert ces faits (1), et j'en ai donné l'interprétation, qui présente un caractère d'évidence et de nécessité.

Le plus souvent, il arrive que le sel formé par la seconde base est, lui aussi, dissocié. Par suite, il ne saurait se produire en totalité; du jeu de cette double dissociation résulte un certain équilibre entre les deux bases et l'acide qu'elles se partagent, en raison du coefficient de dissociation propre à chacun des deux sels qui coexistent.

Deux réactions contraires, selon le sel pris pour point de départ, aboutissent à ce même équilibre, et le résultat en est tantôt exothermique, tantôt endothermique, suivant que l'on oppose à la base la plus forte le sel formé par la base la plus faible, ou inversement : j'ai déjà signalé des effets de ce genre en opposant la triméthylamine à l'ammoniaque (2), et même l'aniline. On doit en rapprocher également les réactions que j'ai observées entre sels alcalins et sels ammoniacaux de deux acides faibles (3). Je vais en produire de nouveaux que j'ai reconnus en étudiant méthodiquement les réactions de la pipéridine et de la pyridine; elles jettent une nouvelle lumière sur les lois générales de la mécanique chimique et lèvent certaines contradictions que l'on a soulevées à tort contre ces lois.

**Pipéridine** $C^{10}H^{11}Az$. — C'est une base tertiaire, qui bleuit fortement le tournesol. Déterminons d'abord son action sur l'eau et sur les acides, avant de l'opposer aux autres bases.

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. **29**, p. 496 et suivantes.

(2) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **23**, p. 250.

(3) Même recueil, 4e série, t. **29**, p. 506.

*Action de l'eau.*— Cette action est progressive, car on a obtenu en présence de

$2^1/_3\mathrm{HO}: +1^{\mathrm{Cal}},6$; $6\mathrm{HO}: +2^{\mathrm{Cal}},3$; $18\mathrm{HO}: +3^{\mathrm{Cal}},5$; $600\mathrm{HO}: +6^{\mathrm{Cal}},46$ à 21°.

Ces résultats accusent la formation d'un hydrate, en partie dissocié et dont la dose augmente, suivant une loi hyperbolique, avec la proportion d'eau.

La pipéridine se comporte à cet égard comme la triméthylamine (1) dont la dilution, croissante indéfiniment depuis 7HO, dégage en tout $+3^{\mathrm{Cal}},8$; tandis que l'ammoniaque, à partir de 7HO, dégage seulement $+3^{\mathrm{Cal}},32$.

Les bases tertiaires manifestent ainsi d'une façon déjà très marquée cette tendance à fixer les éléments de l'eau, qui caractérise surtout les bases du quatrième ordre, dérivées de l'oxyde d'ammonium. De là cette conséquence importante pour les bases qui forment des hydrates en partie dissociés : leur chaleur de neutralisation par les acides est, en réalité, la somme de deux quantités distinctes, dont l'une répond à la base anhydre et surpasse le chiffre apparent donné par l'observation.

*Acide chlorhydrique.*

| | Cal |
|---|---|
| $\mathrm{C^{10}H^{11}Az}(1^{\text{éq}} = 5^{\text{lit}}) + \mathrm{HCl}(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}})$, à 22°.............. (2) | +13,2 |
| HCl gaz + $\mathrm{C^{10}H^{11}Az}$ liquide = sel solide.................... | +38,2 |
| Alcali gazeux (environ)................................ | +46 |

Ces nombres sont comparables à la chaleur de formation des chlorhydrate (+42,5), bromhydrate (+45,6), iodhydrate (+44,2) de l'ammoniaque; ils montrent que la pipéridine est comparable à l'ammoniaque. Mais on doit se garder de tirer des conclusions trop absolues de tels rapprochements numériques : ils indiquent, en général, l'ordre des grandeurs relatives des phénomènes, sans pourtant les mesurer d'une façon tout à fait rigoureuse, parce que les états solides des différents corps ne sont jamais absolument assimilables entre eux (états isomériques, amorphisme, formes cristallines différentes, etc.).

*Acide sulfurique.*

| | Cal |
|---|---|
| $\mathrm{C^{10}H^{11}Az}(1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}) + \mathrm{SO^4H}(1^{\text{éq}} = 8^{\text{lit}})$, à 24°................ | +15,5 |
| $\mathrm{C^{10}H^{11}Az}(1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}) + 2\mathrm{SO^4H}(1^{\text{éq}} = 6^{\text{lit}})$, à 24°................ | +14,3 |

---

(1) *Ann. de phys. et de chim.*, 5ᵉ série, t. **23**, p. 247.

(2) M. Colson a donné, il y a quelque temps, les nombres suivants, vers 15° : formation du chlorhydrate, $+13^{\mathrm{Cal}},0$; dissolution de la base dans l'eau, $+6^{\mathrm{Cal}},5$ (ce Recueil, t. CIX, p. 743) : valeurs concordantes avec les miennes. La chaleur de dissolution du chlorhydrate solide, d'après les données du même savant, est $-1^{\mathrm{Cal}},0$.

*Déplacements réciproques entre la pipéridine et l'ammoniaque.* — Les déplacements réciproques des alcalis dépendent, comme je l'ai dit plus haut, du degré de dissociation de leurs sels. Or les sels de pipéridine sont légèrement dissociés, aussi bien que les sels d'ammoniaque, ainsi que l'attestent l'odeur des dissolutions et l'entrainement partiel des bases par un courant d'un gaz inerte. Dès lors, entre ces deux alcalis mis en présence de l'acide chlorhydrique, il devra se produire un certain équilibre, la réaction étant endothermique ou exothermique, suivant la nature du couple sur lequel on opère. Voilà ce que la théorie indique.

Voici maintenant ce que donne l'expérience :

Cal
$C^{10}H^{11}Az$, étendu $+$ $AzH^3,HCl$ étendu à 23°.................. $+0,40$
$C^{10}H^{11}Az,HCl$ dissous $+$ $AzH^3$ dissous, à 23°................ $-0,45$

La théorie est donc complètement confirmée.

*Bases alcalines fixes.* — J'ai alors opposé la pipéridine avec les bases alcalines fixes, soude et chaux : d'après M. Colson, la pipéridine déplacerait directement la chaux dans le chlorure de calcium. Je n'ai rien observé de pareil, ce déplacement n'ayant pas lieu dans les dissolutions à la température ordinaire. Donnons les faits :

Cal
$C^{10}H^{11}Az,HCl$ étendu $+$ $NaO,HO(1^{\text{éq}}=2^{\text{lit}})$, à 23°............ $+0,20$
$C^{10}H^{11}Az.HCl$, $(1^{\text{éq}}=10^{\text{lit}})+CaO,HO(1^{\text{éq}}=20^{\text{lit}})$............. $+0,72$

Ces chiffres accusent un déplacement total ou sensiblement de la pipéridine par la chaux, aussi bien que par la soude, la différence des chaleurs de neutralisation à cette température étant $13,5-13,3=+0,2$ pour la soude ; $14,0-13,3=+0,7$ pour la chaux.

On a vérifié également que l'hydrate de chaux, précipité à l'instant dans une solution étendue de chlorure de calcium par la soude (exempte de carbonate), se redissout dans une solution strictement équivalente de chlorhydrate de pipéridine.

Réciproquement, la pipéridine en solution étendue ne précipite pas le chlorure de calcium, l'effet thermique étant insignifiant.

Une solution de pipéridine ne précipite pas davantage les solutions étendues d'azotate de chaux ou d'acétate de chaux. Il en serait autrement, bien entendu, si cette base avait eu le contact de l'air pendant un certain temps, condition dans laquelle elle absorbe l'acide carbonique avec une extrême avidité. Elle précipite alors abondamment les sels de chaux et de baryte. Si elle contient seulement des traces de carbonate, ce qui arrive d'ordinaire dans un flacon ouvert à plusieurs reprises ou mal bouché, la précipitation du carbonate de chaux peut ne se produire qu'à l'ébullition. Dans une solution étendue de chlorure de calcium, renfermant de la pipéridine, il suffit de faire passer du gaz acide carbonique pour voir aussitôt la liqueur se troubler, avec séparation de carbonate de chaux : la même chose arrive si l'on abandonne les liqueurs au contact de l'air.

Voilà ce qui se passe avec des solutions étendues, c'est-à-dire dans les conditions normales des réactions que l'on a coutume d'exécuter sur les sels dissous; la pipéridine pure ne précipite pas les sels de chaux dans ces conditions.

Si l'on opère avec une solution *saturée* de chlorure de calcium, dans laquelle on verse de la pipéridine liquide, il se produit aussitôt un précipité, et la liqueur se prend en masse; mais le composé formé n'est pas de l'hydrate de chaux, il renferme de la pipéridine combinée, et il suffit d'ajouter une quantité d'eau convenable pour que le tout se redissolve. C'est un composé analogue au chlorure de calcium ammoniacal et aux composés métalliques congénères.

En résumé, la pipéridine ne précipite pas simplement, par action directe et à froid, l'hydrate de chaux dans les sels calcaires dissous, soit concentrés, soit étendus.

La pipéridine liquide précipite le chlorure de baryum, mais seulement en solution aqueuse, saturée, sans le décomposer et en s'emparant simplement de l'eau qui le tenait en dissolution; comme pourrait le faire l'acide chlorhydrique concentré. La pyridine liquide produit du reste le même effet.

La pipéridine précipite, au contraire, les sels magnésiens en les décomposant, conformément à une observation de M. Œschner de Coninck ; elle agit en cela comme l'ammoniaque, avec formation d'un composé complexe, ainsi qu'il résulte des mesures thermiques.

*Pyridine* $C^{10}H^5Az$. — J'exposerai brièvement les réactions de cet alcali tertiaire. Il forme aussi un hydrate avec dégagement de chaleur :

$C^{10}H^5Az$ liquide $+ 220H^2O^2$, à 22°........................ (1) $+2^{Cal},12$

---

(1) M. Colson a donné :

| | Cal |
|---|---|
| Action de l'eau à 15°...................... | + 2,25 |
| Action de HCl étendu...................... | + 5,2 |

Voici la chaleur de formation des sels :

| | Cal |
|---|---|
| $C^{10}H^5Az(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}) + (1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}})$, à 22° | +5,1 |
| $C^{10}H^5Az$ liquide + $SO^4H(^{\text{éq}} = 2^{\text{Cal}})$, à 23° | +9,22 |
| Base dissoute | +7,1 |
| On ajoute un second $SO^4H$ $(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}})$ | +0,87 |

résultats analogues à ceux des bisulfates des alcalis fixes, de l'ammoniaque, aussi bien que de la pipéridine et de l'aniline.

*Réactions avec les sels des autres alcalis et réciproques.*

Ammoniaque :

| | Cal |
|---|---|
| $C^{10}H^5Az(1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}) + AzH^3,HCl(1^{\text{éq}} = 1^{\text{lit}})$ | +0,0 |
| $C^{10}H^5AzHCl(1^{\text{éq}} = 6^{\text{lit}}) + AzH^3(1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}})$ | +7,3 |

Ainsi l'ammoniaque déplace entièrement ou à peu près la pyridine (calculé : 12,4 — 5,1 = +7,3). Cependant il y a des indices de partage, dus à la dissociation des sels ammoniacaux, précisément comme avec l'aniline et l'ammoniaque.

| | |
|---|---|
| $C^{10}H^5Az(^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}) + CaCl(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}})$ | $+0^{\text{Cal}},12$ |

Pas de précipité. Mais si l'on fait passer un courant de gaz carbonique dans la liqueur, il s'y précipite peu à peu du carbonate de chaux : ce qui n'arrive pas avec l'aniline mélangée au chlorure de calcium.

On a observé un commencement de partage de l'acide chlorhydrique entre la pipéridine et la pyridine.

*Aniline.* — La chaleur de formation des chlorhydrates et sulfates d'aniline et de pyridine, comptée depuis les bases liquides (et sans doute gazeuses), est à peu près la même. Les expériences thermiques d'action réciproque accusent, d'une part, un certain déplacement de la pyridine par l'aniline, et en sens inverse un déplacement partiel de l'aniline, avec prépondérance de la pyridine, son sulfate étant sans doute moins dissocié.

Ainsi il n'est pas exact de dire que la pyridine déplace simplement et en totalité l'aniline dans ses dissolutions salines. En réalité, il se produit un partage, déterminé par l'état de dissociation des sels des deux bases antagonistes.

Tous ces faits, je le répète, loin de mettre en défaut les principes de la thermochimie, les confirment, au contraire, et en sont les conséquences nécessaires.

### N° 114. — Sur le dosage de l'azote sous forme d'ammoniaque au moyen de la chaux sodée; par M. BERTHELOT.

Voici quelques précautions destinées à augmenter la délicatesse et la sûreté de ce procédé, particulièrement lorsqu'il est appliqué à des matières pauvres en azote et dont on emploie une masse considérable, telles que les terres végétales et matières argileuses.

Nous avons l'usage d'exécuter tous ces dosages dans une atmosphère d'hydrogène maintenue à l'état de courant lent. Ce gaz est purifié par des lavages préalables au moyen de solutions d'alcalis et de sels de cuivre. Il est saturé d'humidité. Son emploi est avantageux pour les motifs suivants :

1° L'hydrogène élimine l'oxygène de l'air contenu dans les tubes, oxygène qui serait susceptible de brûler des traces d'ammoniaque, surtout lorsqu'on opère avec les corps qui fournissent peu ou point d'hydrogène par leur décomposition, les cyanures, par exemple, dont le dosage s'effectue fort bien dans l'hydrogène humide, à la condition d'élever suffisamment la température;

2° L'hydrogène réduit les traces de manganates vertes que la chaux sodée est exposée à contenir, ainsi que son aspect seul suffit souvent pour l'indiquer. Il réduit également les traces de peroxydes alcalins qui s'y forment parfois sous l'influence de l'oxygène de l'air;

3° L'hydrogène entraîne à mesure l'ammoniaque produite et évite les traces de décomposition lente qu'elle commencerait à éprouver vers la température de la fusion du verre ; traces insensibles avec les verres ordinaires, mais qui commencent à se manifester avec les verres très durs, si l'ammoniaque demeure trop longtemps exposée à l'action de la température la plus élevée.

### N° 115. — Sur l'acétylène condensé par l'effluve; par M. BERTHELOT.

L'acétylène condensé par l'effluve fournit un produit très oxydable qui absorbe en quelques semaines plus du quart de son poids d'oxygène, observation faite également par M. Schutzenberger. Ce produit offre alors l'aspect de pellicules jaunâtres et résineuses qui continuent à s'altérer spontanément dans les vases, en déposant une matière charbonneuse. Soumis à la distillation sèche, ce produit se décompose brusquement, en laissant un charbon abondant et dégageant une très grande quantité d'eau, mêlée d'acide acétique et de liquides acétoniques, analogues à ceux du sucre et de l'acide tartrique. Ni benzine, ni furfurol. Avec la chaux sodée, seulement de l'acétone..

Ces observations montrent que la condensation par l'effluve est toute différente de celle opérée par la chaleur, laquelle fournit surtout (vers 400 à 500°) de la benzine. Mais, dans ce dernier cas, il y a une perte d'énergie considérable (+ 171°) et qui explique la grande stabilité des produits. Au contraire, la condensation par l'effluve donne lieu à des corps retenant avec beaucoup plus d'énergie, leur décomposition étant explosive et exothermique. Ces produits sont, dès lors, moins stables et plus voisins de l'acétylène par leur constitution, l'acide acétique s'y manifestant, comme je l'ai déjà observé dans l'oxydation spontanée de l'acétylène à froid en présence de l'eau et de l'oxygène. C'est encore en raison de cet excès d'énergie que l'acétylène condensé se présente comme un corps éminemment oxydable dans les expériences présentes.

## N° 116. — Recherche simultanée des sels haloïdes et particulièrement des chlorures en présence des bromures;

par **M. G. DENIGÈS.**

Un moyen très facile et caractéristique de rechercher le chlore ou le brome dans une atmosphère gazeuse est d'y plonger une baguette de verre imbibée d'une lessive alcaline (laquelle passe partiellement sous l'influence des halogènes à l'état d'hypochlorite ou d'hypobromite) et de mettre en contact l'extrémité mouillée de cette baguette avec un peu d'une solution saturée d'aniline dans l'eau qui prend une coloration violette ou rouge violacé, en présence des hypochlorites, jaune orangé avec les hypobromites.

Il suffira donc étant donné un mélange de sels haloïdes de mettre en liberté les métalloïdes qu'ils renferment pour les rechercher par la méthode à l'aniline.Or on emploie généralement dans ce but l'acide sulfurique et une substance oxydante, le bioxyde de manganèse le plus souvent; parmi les autres oxydants les chromates et dichromates ne libèrent facilement que l'iode et le brome sans toucher sensiblement aux chlorures; le permanganate de potasse au contraire met rapidement en liberté tous les halogènes.

C'est en nous basant sur ces faits que nous avons imaginé le procédé suivant pour arriver à trouver aisément et rapidement les chlorures en présence des bromures, et d'une manière plus générale à rechercher simultanément les sels haloïdes.

Pour cela, à un centimètre cube de la liqueur à essayer placée dans un tube, on ajoute 20 à 30 gouttes d'acide sulfurique concentré, et s'il se dégage un gaz (carbonique, sulfureux, etc.) on fait bouillir pour le chasser, puis on ajoute 20 à 30 gouttes d'une solution saturée à froid de chromate jaune de potasse (environ 50 grammes de sel pour 100 centimètres cubes d'eau) ; on plonge dans la première moitié du tube une bandelette de papier amidonné humectée d'eau qui indiquera si elle bleuit la présence de l'iode, sinon son absence.

Dans ce dernier cas, on ajoute encore quelques gouttes d'acide sulfurique et on plonge dans l'axe du tube, sans en toucher les parois et en descendant jusqu'à un ou deux centimètres du niveau du liquide, une baguette de verre dont une extrémité renflée en boule aura été mouillée de lessive des savonniers; puis on la retire après quelques secondes pour mettre la partie mouillée en contact dans un verre avec un centimètre cube d'eau saturée d'aniline, et on agite : s'il se produit un précipité orangé, la liqueur essayée renfermait un bromure, si l'on n'obtient qu'un précipité blanc, il est dû à la soude, et il n'y a pas de bromure.

Si l'on a trouvé du brome ou de l'iode, on porte quelques secondes à l'ébullition, puis l'on insuffle de l'air avec la bouche et un long tube effilé plongé presque au niveau du liquide, de façon à balayer les vapeurs que renferme le tube à essai. Ce n'est habituellement qu'après une dizaine d'insufflations, précédées chacune d'un court instant d'ébullition, que le brome et l'iode sont complètement expulsés; on s'en assure en ajoutant 10 nouvelles gouttes de chromate de potasse et faisant bouillir. On verse alors dans le liquide 20 gouttes d'une solution de permanganate de potasse à 5 0/0, on agite et on porte avec l'agitateur à bouton de la lessive de soude jusqu'à 1 ou 2 centimètres du niveau du liquide dans le tube; puis, dans un verre renfermant de l'eau d'aniline, on agite, et dans le cas de la présence du chlore on obtient une coloration violette ou rouge violacé au bout de quelques instants d'agitation.

Il peut arriver, s'il reste encore des traces de brome, que la coloration du début soit orangée; mais elle passerait rapidement au violet s'il y avait un chlorure dans la liqueur primitive.

Nous avons ainsi mis parfaitement en évidence le chlore dans un centimètre cube d'une liqueur renfermant :

| | gr |
|---|---|
| Iodure de potassium........................ | 0,02 |
| Bromure de potassium ...................... | 0,01 |
| Chlorure de sodium......................... | 0,004 |

Nous avons même pu déceler 1/100 de chlorure de sodium dans du bromure de potassium en opérant de la manière suivante :

Nous avons mis dans un tube $0^{gr},500$ de bromure de potassium pur et $0^{gr},005$ de chlorure de sodium, puis 40 gouttes de chromate de potasse en solution saturée à froid et 30 gouttes d'acide sulfurique. Nous avons fait bouillir et avons insufflé de l'air dans le tube à 5 ou 6 reprises différentes ; nous avons encore ajouté 10 gouttes de chromate de potasse et 10 gouttes d'acide sulfurique ; après de nouvelles ébullitions et insufflations, nous avons versé 20 gouttes de permanganate de potasse. L'agitateur, imbibé de soude, laissé un quart de minute dans le tiers inférieur du tube, puis plongé dans de l'eau d'aniline, a donné rapidement une coloration violette très manifeste.

Si l'on trouve de l'iode dans le premier essai, on ne peut pas toujours rechercher directement le brome dans la vapeur, parce que les hypoïodites alcalins donnent une coloration non jaune orangé, mais jaune serin avec l'aniline, et il faut procéder à un second essai pour caractériser sûrement le brome.

Pour cela, on met dans un tube un centimètre cube de liqueur, 10 gouttes de chlorure ferrique et autant d'acide sulfurique ; on enlève l'iode par ébullition et insufflation, on ajoute encore 10 gouttes d'acide sulfurique, 20 gouttes de chromate de potasse, et on essaye la réaction du brome sur l'eau d'aniline en se servant de l'agitateur sodé.

Ces diverses réactions nécessitent l'élimination complète des corps qui les gênent ou les atténuent, savoir : l'iode et le brome pour le chlore, et l'iode pour le brome ; par l'ébullition et l'insufflation on y arrive très vite ; mais il ne faut pas perdre de vue que, comme dans la plupart des analyses de mélange, il s'agit ici d'une séparation de substances, très rapide il est vrai, ne nécessitant ni filtration ni distillation, mais qui doit être aussi complète que possible si l'on ne veut s'exposer à des erreurs.

Nota. — Cette méthode de recherches analytiques basées sur l'emploi de baguettes de verre imbibées de réactifs mériterait, vu sa facilité et sa sûreté, d'être généralisée. Nous en avons déjà indiqué l'emploi avec l'isatine et l'acide sulfurique pour la recherche des mercaptans et du thiophène ; on peut caractériser également très vite, d'une manière analogue, les vapeurs nitreuses par l'acide sulfurique et le sulfate de diphénylamine, l'ammoniaque par le réactif de Nessler, le gaz sulfureux par la soude le chlorure ferrique et le ferricyanure de potassium, l'hydrogène sulfuré par la soude et le nitroprussiate de soude, etc., et l'on arrive de la sorte en quelques minutes à des résultats nécessitant par d'autres méthodes des opérations souvent très compliquées.

# ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

## CHIMIE GÉNÉRALE.

**Perfectionnements apportés à un appareil pour opérer des réactions à froid et à l'abri de l'air; J.-W. BRÜHL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1460). — L'auteur a décrit (*Ibid.*, t, **22**, p. 236; *Bull.*, 3e s., t. **1er**, p. 707) un appareil construit dans ce but et se composant d'une allonge à robinet pouvant fermer hermétiquement à sa partie supérieure. Les perfectionnements apportés aujourd'hui consistent en ce que le couvercle touche l'allonge par une surface rodée et graissée, le joint de caoutchouc étant supprimé. De plus, au lieu d'un cône en platine pour retenir les matières solides, on met simplement une bille de verre. Enfin le vase contenant le mélange réfrigérant est enveloppé de flanelle et couvert de feutre. Voir la figure dans le mémoire original.

L'auteur fait remarquer en passant que, lorsqu'on veut retenir une substance solide dans un entonnoir (par exemple essorer des métaux), au lieu de boucher la douille par un tampon de coton, etc., ou autrement, il est très commode de se servir pour cet objet d'une simple bille de verre de grosseur appropriée. Le liquide passe très bien, et le solide est retenu au-dessus de la bille.

L. B.

**Sur la concentration des rayons solaires en vue de faciliter les réactions chimiques; J.-W. BRÜHL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1462). — Lorsque la lumière favorise certaines réactions chimiques, il peut être commode de concentrer sur les vases où elles s'effectuent la lumière solaire à l'aide d'une lentille, ou mieux encore d'un miroir concave. Ainsi en est-il pour la préparation du zinc-éthyle par le procédé classique; la cornue étant placée au foyer lumineux, sans autre mode de chauffage, la réaction devient bientôt assez vive pour qu'il soit besoin de refroidir, et se trouve terminée en un quart d'heure. L. B.

**La nature des solutions élucidée par une étude de la densité, de la conductibilité électrique, de la**

**chaleur spécifique, de la chaleur de dissolution, de la dilatation thermique et du point de congélation des solutions d'acide sulfurique; S.-U. PICKERING** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 64-185 et 331-370). — Vu l'étendue et la nature de ces deux mémoires, nous ne pouvons guère qu'y renvoyer le lecteur. Nous ajouterons cependant que l'auteur signale un nouvel hydrate d'acide sulfurique $H^2SO^4 + 4H^2O$, en cristaux fusibles à — 25°. L'addition à celui-ci d'eau ou d'acide sulfurique abaisse le point de congélation jusqu'à — 70°. L. B.

**Sur le poids moléculaire des mélanges en solution; C.-T. HEYCOCK et F.-H. NEVILLE** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 376 et 656). — Dans un mémoire antérieur (*Ibid*, t. **55**, p. 666; *Bull.*, 3e s., t. **2**, p. 692), les auteurs ont cherché à déterminer cryoscopiquement le poids moléculaire des métaux en se servant du sodium comme dissolvant. Aujourd'hui ils emploient l'étain au même usage, l'appareil restant le même, ainsi que le mode opératoire. Les métaux sur lesquels on a expérimenté sont l'argent, le nickel, l'or, le cuivre, le thallium, le sodium, le palladium, le magnésium, le plomb, le zinc, le cadmium, le mercure, le bismuth, le calcium, l'indium, l'aluminium, l'antimoine. Le potassium a aussi été essayé, mais il fournit un composé infusible; quant au platine, il se dissout au rouge dans l'étain, mais s'en sépare intégralement par le refroidissement avant la solidification de ce dernier.

On a déterminé la composition des alliages *eulectiques* d'étain, c'est-à-dire, suivant l'expression proposée par Guthrie, ceux qui, étant saturés du second métal, se solidifient à la température minima.

| MÉTAL | ATOMES °/₀ d'étain. | MÉTAL °/₀ d'alliage. | POINT de solidification. |
|---|---|---|---|
| Aluminium | 2,11 | 0,48 | 228°73 |
| Cuivre | 1,73 | 0,915 | 226,76 |
| Nickel | 0,26 | 0,13 | 230,82 |
| Palladium | 0,2 | 0,18 | 230,90 |
| Zinc | 15,73 | 7,98 | 198,28 |
| Argent | 4,0 | 3,53 | 221,1 |
| Cadmium | 45 environ. | » | » |
| Plomb | 35 — | » | 182° environ. |

Les expériences cryoscopiques des auteurs ont fourni, avec la plupart des métaux essayés, des abaissements atomiques un peu inférieurs à 3°. Il en a été ainsi pour nickel, argent, or, cuivre, thallium, sodium, palladium, magnésium, plomb, zinc, cadmium, mercure, bismuth, calcium (2°,94 à 2°,4). Si donc on admet que la molécule de zinc ou de mercure se compose d'un seul atome, il doit en être de même des autres métaux précités, d'après la loi de Raoult. L'indium fournit un abaissement 1,86, et l'aluminium 1,25 ; il est probable que la molécule d'aluminium est formée de deux atomes. Quant à l'antimoine, il offre une anomalie inexpliquée : il élève le point de fusion de l'étain (élévation atomique, 2°,5) ; le même fait avait été constaté pour l'antimoine dissous dans le sodium.

Nous renvoyons au mémoire original pour le surplus des considérations présentées par les auteurs sur les lois de Raoult, ainsi que pour les diagrammes représentant leurs observations. Nous en dirons autant de la seconde partie du mémoire, purement physique, relative à la comparaison des thermomètres ; ceux dont on s'est servi marquaient le centième de degré. L. B.

**Action des températures élevées sur les oxydes les plus stables** (1) ; **G.-H. BAILEY** et **W.-B. HOPKINS** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 269). — Les auteurs s'occupent d'abord de la décomposition par voie ignée de l'oxyde cuivrique. Cet oxyde en poudre fine a été fondu au rouge blanc dans un creuset de chaux chauffé par un fourneau à vent de Fletcher, l'atmosphère entourant le creuset était toujours oxydante. Après que le dégagement d'oxygène eut cessé, on laissa refroidir et on obtint un culot rouge, orangé, rayant le verre, de densité 3,81. La composition de ce produit est exprimée par la formule $Cu^3O$. On obtient le même oxyde en opérant sur un morceau de chaux au chalumeau oxyhydrique. Le nouvel oxyde de cuivre est inattaquable par tous les acides, même l'eau régale, sauf par l'acide fluorhydrique qui l'attaque un peu. Il est désagrégé par fusion avec la potasse caustique. L'analyse a été faite en réduisant par l'hydrogène la substance très finement pulvérisée. L. B.

**Les recherches pétrographiques démontrent que les grandes pressions permettent d'effectuer certaines transformations chimiques** ; **J.-W. JUDD** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 404). — Nous nous bornons ici à citer le titre de cette conférence, surtout didactique, dans laquelle l'auteur expose ce que l'on sait du rôle joué par la pression dans la formation des roches. L. B.

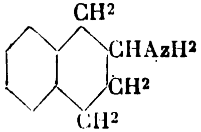
**Sur la théorie des chaînes fermées hexagonales; Eug. BAMBERGER** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **257**, p. 1 à 57) — S'appuyant sur un grand nombre d'observations publiées depuis deux ou trois ans dans les *Berichte de Berlin* et sur quelques autres qui seront publiées prochainement avec divers collaborateurs, l'auteur établit après discussion les propositions suivantes (nous en empruntons en partie l'extrait au compte rendu qu'en publient les *Berichte* (t. **23**, Ref. p. 337).

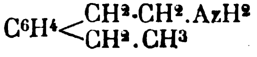
I. *Dans la naphtaline et ses dérivés dans lesquels les huit atomes de carbone ne sont unis qu'à un seul radical monovalent, il existe deux chaînes de carbone dont l'une ne constitue pas une chaîne benzinique, mais prend ce caractère lorsque le système voisin fixe 4 atomes d'hydrogène.*—Les dérivés naphtaliques offrent certaines particularités qui font défaut à ceux de la benzine et, d'autre part, ne présentent pas celles qui sont caractéristiques pour ces derniers. Les dérivés naphtaliques perdent leur caractère spécial par leur hydrogénation et acquièrent alors celui de la benzine. Les paradiamines offrent un exemple frappant de ces propositions. Celles formées par un seul noyau, comme la phénylène-diamine, peuvent être converties en indamines, safranines, thionines; la paradiamine de la naphtaline ne donne pas naissance à ces matières colorantes, au moins de la même manière, mais acquiert cette propriété lorsque le noyau voisin a fixé $H^4$.

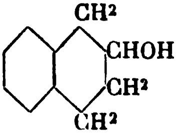
II. *Quand l'un des noyaux de la naphtaline ou de ses dérivés fixe* $H^4$, *celui-ci fonctionne alors à la manière d'une chaîne ouverte.* — Des propositions I et II on peut conclure à la suivante :

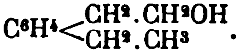
III. *L'influence de l'introduction de* $H^4$ *dans la naphtaline réside dans ce fait que le produit de la réaction se comporte comme un dérivé de la benzine avec une chaîne latérale continue. Le noyau hydrogéné fonctionne comme une chaîne continue (aliphatique), l'autre comme un noyau benzique.* — Ainsi la β-hydronaphtylamine se comporte comme une amine de la série grasse, et le β-hydronaphtol comme un alcool.

Ainsi la tétrahydronaphtylamine β

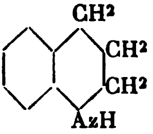


se comporte comme l'amidodiéthylbenzine  $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.CH^2.AzH^2 \\ CH^2.CH^3 \end{matrix}$ et le β-hydronaphtol



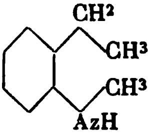
comme la diéthylbenzine β-hydroxylée  $C^6H^4<\begin{matrix}CH^2.CH^2OH\\CH^2.CH^3\end{matrix}$.

Pour établir le changement de fonction du système fixant l'hydrogène, dans le cas aussi où celui-ci ne renfermerait pas de radical substitué, l'auteur a porté son attention sur la *quinoléine*, dont la structure est analogue à celle de la benzine, et ses dérivés; il a étudié dans ce but la tétrahydroquinoléine et divers dérivés de substitution dans son noyau benzique; la décahydroquinoléine, la tétra-isoquinoléine, le py-tétrahydrure, ainsi que les octohydrures aromatiques et pyridiques des deux naphtoquinoléines et de la β-naphtoquinaldine, enfin le tétrahydrure dans le noyau benzique de l'α-naphtoquinoléine. Des nombreux matériaux fournis par ces recherches, retenons entre autres que le produit d'hydrogénation de la quinoléine



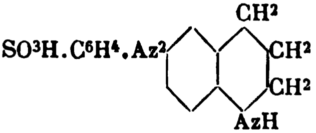
**Tétrahydroquinoléine.**

se comporte comme



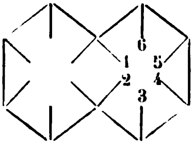
**Éthylméthylaniline.**

La tétrahydroquinoléine s'unit notamment, comme les anilines alcoylées, aux composés diazoïques pour produire des matières colorantes dans lesquelles le groupe azoïque occupe dans le noyau benzique la position *para*, par rapport à l'azote pyridique; telle est la sulfophénylazo-tétrahydroquinoléine

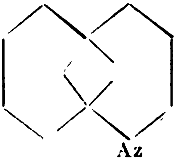


En outre, la réduction de ces matières colorantes fournit la tétrahydro-p.-phénylènediamine, qui offre les réactions d'une paraphénylène-diamine alcoylée. La tétrahydrométa- et la tétrahydroanaquinoléine se comportent comme des m.-amidophénols substitués, etc.

IV. — Les diverses formules de constitution qu'on a assignées à la naphtaline sont insuffisantes pour rendre compte de tous les faits récemment observés. Une semblable formule doit montrer : 1° que la molécule de la naphtaline est symétrique ; 2° que l'un des deux noyaux qui la constituent n'est pas un noyau benzique, non plus que l'autre, puisque la symétrie doit être admise ; 3° qu'il y a une première limite à l'addition d'hydrogène, limite qui est de 4 atomes ; 4° que par suite de cette hydrogénation asymétrique, les deux noyaux contractent des fonctions benzique d'une part, aliphatique de l'autre. Ces quatre conditions sont remplies par le schéma suivant qui est une extension à la naphtaline, ainsi qu'à la quinoléine de la formule *centrique* attribuée par M. Baeyer à la benzine

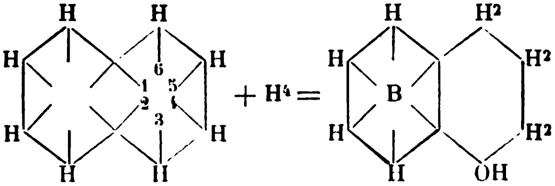


Naphtaline.

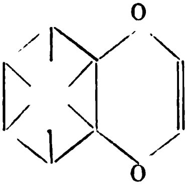


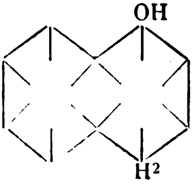
Quinoléine.

L'hydrogénation d'un des systèmes lui fait acquérir une fonction aliphatique, tandis que l'autre devient noyau benzique

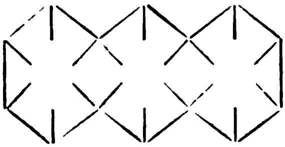


De potentielles qu'elles étaient, les valences 1 et 2 prennent l'état actuel de liaison ; c'est-à-dire que tout trouble survenu dans l'équilibre du système a pour résultat la transformation d'une partie de la molécule en noyau benzique. Inversement les valences 1 et 2 redeviennent potentielles lorsqu'on enlève aux dérivés d'addition les radicaux ajoutés, par exemple par soustraction de 2HBr ou dibromure de dihydronaphtaline ; de même de la transformation de la naphtoquinone en hydronaphtoquinone :

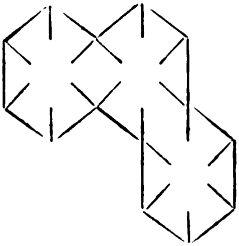




L'auteur étend ces formules centriques aux molécules formées par plusieurs noyaux, tels que l'anthracène et le phénanthrène, par exemple :



Anthracène.



Phénanthrène.

ED. W.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Préparation et formation de l'érythrate de sodium ; DE FORCRAND** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 859). — L'érythrite et la soude donnent par leur combinaison, en solution étendue, $+0^{cal},69$, nombre supérieur à ceux que donnent l'alcool méthylique, le glycol et la glycérine. Ces nombres augmentent proportionnellement à l'atomicité de l'alcool.

Pour obtenir l'érythrate solide, on a mélangé du méthylate de sodium à une dissolution méthylique d'érythrite, on a chauffé cinq heures au réfrigérant ascendant, et distillé dans un courant d'hydrogène, en laissant toutefois un peu de liquide. Le produit, étalé sur des plaques de porcelaine poreuses, s'est séché, et les cristaux, chauffés au bain d'huile à 115° dans l'hydrogène, ont présenté la composition $C^4H^9NaO^4$.

C'est une poudre blanche, très avide d'eau. Sa chaleur de dissolution dans l'eau est $+0^{cal},89$, d'où on déduit pour la chaleur de formation, en partant de l'érythrite et de la soude anhydre solides $+22^{cal},815$, en partant de l'érythrite et du sodium solide $+37^{cal},70$.

Chose remarquable, ces nombres sont inférieurs à ceux que donne la glycérine; l'érythrite serait donc moins *acide* que la glycérine dans son alcoolate solide. On a vu, au contraire, qu'en solution la progression se poursuivait régulièrement : l'érythrite dissoute est plus acide que la glycérine dissoute.

Cette anomalie est due à l'état physique de l'érythrite. Il faudrait supposer que la chaleur de fusion de l'érythrite, encore in-

inconnue, est de — 10$^{cal}$ par molécule (122 gr.) pour rendre compte de cette apparente anomalie; dans ce cas, la chaleur de combinaison de ces composés augmenterait d'une façon régulière avec l'atomicité. P. A.

**Action de l'érythrite sur les alcoolates alcalins; DE FORCRAND** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 904). — On a vu dans le mémoire précédent que, pour avoir la combinaison de l'érythrite avec le sodium, il aurait fallu chauffer à 115° la masse cristalline obtenue en traitant le méthylate de sodium par l'érythrite en solution méthylique. C'est que les cristaux formés tout d'abord ont pour composition $C^4H^9NaO^4,CH^4O$ ou $CH^3NaO.C^4H^{10}O^4$.

On obtient des combinaisons cristallisées analogues en partant de l'alcool éthylique. Mais, à l'inverse de ce qui se passe avec l'alcool méthylique, les produits obtenus peuvent être chauffés à 150° pendant cinq heures sans perte d'alcool. Il en résulte qu'on doit supposer dans ces corps le sodium substitué dans l'alcool éthylique et non dans l'érythrite, et les formules doivent être $C^4H^{10}O^4.C^2H^5NaO$ et $C^4H^{10}O^4.C^2H^5NaO + 2C^2H^6O$.

Et, en effet, les déterminations thermiques prouvent qu'il en est bien ainsi : la formation du composé $C^4H^9NaO^4,C^2H^6O$ n'est pas possible, et on ne peut obtenir l'érythrate $C^4H^9NaO^4$ en prenant pour dissolvant l'alcool éthylique; la réaction a lieu dans le sens de la production d'un alcoolate érythrique, et non point d'un érythrate. P. A.

**Essais de préparation des acides alcoyltricarballyliques; C. A. BISCHOFF et A. de KUHLBERG** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 664). — En chauffant pendant douze heures un mélange d'éther malonique (80 gr.) d'éther α-bromisobutyrique (195 gr.) et de sodium (23 gr.), les auteurs ont obtenu : de l'éther α-éthoxyisobutyrique $(CH^3)^2{=}C(OC^2H^5)\text{-}CO^2C^2H^5$, bouillant à 175-177° ; un produit non étudié bouillant à 222°, enfin de l'éther isobutényltricarbonique $(CH^3)^2{=}C(CO^2C^2H^5)\text{-}CH(CO^2C^2H^5)^2$, bouillant à 278-325°.

En chauffant un mélange d'éther isobutényltricarbonique (161 gr.) d'éther α-bromisobutyrique (114 gr.) et de sodium (13,5 gr.), on obtient un produit bouillant à 300-315° qui serait le composé

$$(CH^3)^2{=}C(CO^2C^2H^5)\text{-}C(CO^2C^2H^5)^2\text{-}C(CO^2C^2H^5){=}(CH^3)^2.$$

Par saponification, ce produit fournit un mélange d'acides, parmi lesquels on a pu isoler deux composés, fusibles l'un à 156°, l'autre à

135°, répondant tous les deux à la formule $C^{10}H^{16}O^{6}$ d'un acide tétraméthyltricarballylique.

Lorsqu'on chauffe pendant douze heures un mélange d'éther α-bromopropionique (288 gr.), d'étherbutényltricarbonique (314 gr.) et de sodium (26,5 gr.), on obtient entre autres produits un composé bouillant à 293°, et répondant à la formule $C^{18}H^{30}O^{8}$ : ce corps aurait pour naissance suivant l'équation

$$\begin{aligned}&CH^3\text{-}CHBr\text{-}CO^2C^2H^5 + C^2H^5\text{-}CH(CO^2C^2H^5)\text{-}CNa(CO^2C^2H^5)^2\\&= NaBr + C^2H^5\text{-}CH(CO^2C^2H^5)\text{-}C(CO^2C^2H^5)^2\text{-}CH(CO^2C^2H^5)\text{-}CH^3.\end{aligned}$$

AD. F.

**Sur le malonate acide, le quadromalonate et le quadroxalate de potassium ; G. MASSOL** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 793. — Le *malonate acide de potassium* en beaux prismes clinorhombiques, non déliquescents, renferme une demi-molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd entre 120 et 130° ; à une température plus élevée, il se décompose, et l'on perçoit l'odeur de l'acide acétique.

La chaleur de dissolution dans l'eau du sel hydraté est $-9^{cal},58$, celle du sel anhydre $-5^{cal},11$. La chaleur de neutralisation de l'acide par une molécule de potasse est de $+13^{cal},36$.

Le *quadromalonate de potassium* $C^3H^4O^4,C^3H^3KO^4$, obtenu en combinant deux molécules d'acide à une molécule de potasse est en gros cristaux prismatiques anhydres.

La chaleur de dissolution est $-13^{cal},52$, la chaleur de neutralisation $+13^{cal},436$. La chaleur de formation, en partant de l'acide libre et du malonate acide, n'est donc que de $+0^{cal},10$.

Le *quadroxalate de potassium* perd ses deux molécules d'eau de cristallisation à 110°.

La chaleur de dissolution du sel hydraté est $-17^{cal},94$, celle du sel anhydre $-12^{cal},79$. La chaleur de neutralisation (acide + potasse) est $+13^{cal},99$.

Le mélange des dissolutions d'acide oxalique et d'oxalate acide de potassium donne $+0^{cal},05$.

P. A.

**Sur l'acide dioxytartrique libre ; W. LASH MILLER** (*D. ch.* G., t. **22**, p. 2015). — On n'a préparé jusqu'ici l'acide dioxytartrique qu'à l'état de sels. On obtient facilement l'acide libre lorsqu'on traite le sel de sodium en poudre par le gaz chlorhydrique sec, en présence d'éther anhydre. Il suffit d'éviter la présence d'un excès d'acide chlorhydrique et de toute trace d'humidité. L'éther, évaporé en présence d'acide sulfurique, abandonne un sirop qui fournit des cristaux blancs répondant à la formule $COOH.C(OH)^2.C(OH)^2.COOH$.

Cet acide est très soluble dans l'eau ; il fond en se décomposant à 98° ; avec le carbonate de sodium, il fournit un précipité blanc de sel de sodium insoluble ; avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, il donne une osazone colorée en jaune orangé. A. FB.

**Sur quelques nouveaux dérivés de l'acide myristique; C. HELL et S. TWERDOMEDOFF** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1745).—Le travail exposé dans le mémoire qui précède a mis entre les mains des auteurs une certaine quantité d'acide myristique, dont ils ont étudié quelques dérivés. Ils ont commencé par bromer cet acide en le mélangeant intimement avec du phosphore rouge et ajoutant peu à peu du brome ; la réaction, d'abord très vive, s'achève au bain-marie en trois ou quatre heures. On obtient une masse épaisse, brune, qui blanchit lorsqu'on la lave à l'eau chaude ; on la presse entre des feuilles de papier en ayant soin de la maintenir froide, et on la fait cristalliser dans la benzine. On a ainsi des aiguilles microscopiques d'*acide monobromomyristique* $C^{14}H^{27}BrO^2$, qui fondent à 31°, et sont solubles dans tous les dissolvants, sauf l'eau.

*Acide oxymyristique* $C^{14}H^{28}O^3$. — On fait bouillir pendant 20 à 24 heures une solution d'acide bromomyristique dans un excès de soude ; on lave à l'eau le sel de sodium qui se sépare, et on le décompose par l'acide sulfurique étendu. Bouilli avec de l'eau, l'acide mis en liberté présente cette particularité de devenir opaque et presque solide, tandis qu'il devient plus transparent et huileux par le refroidissement. On l'épuise au moyen de l'éther, et après cristallisation dans ce dissolvant, on obtient un acide oxymyristique fusible à 51-51°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans les autres dissolvants usuels. Les sels de baryum et d'argent ont été analysés.

*Acide amidomyristique* $C^{14}H^{27}(AzH^2)O^2$. — On chauffe en tubes scellés, pendant cinq à six heures, à 100°, l'acide bromomyristique avec un excès d'ammoniaque alcoolique On traite le produit de la réaction par l'eau, on sépare les aiguilles insolubles d'acide amidomyristique, et on les fait cristalliser dans l'acide acétique chaud. On obtient une poudre cristalline blanche, fusible à 253°, insoluble dans les acides étendus, l'alcool, l'éther, la benzine et l'éther de pétrole.

*Acide anilidomyristique* $C^{14}H^{27}(AzHC^6H^5)O^2$. — On chauffe l'acide bromomyristique au bain-marie, pendant deux à trois heures, avec un excès d'aniline; on enlève l'excès d'aniline au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, et il reste une masse blanche, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud. Le nouvel acide, fusible à 143°, est insoluble dans l'eau, et l'acide chlorhydrique concentré, peu soluble dans la benzine, très soluble dans l'éther et l'alcool chauds. Il est soluble à chaud dans les alcalis.

A. FB.

**Sur l'aldéhyde myristique; F. KRAFFT et J. MAI** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1757). — En chauffant pendant huit à neuf heures au bain d'huile un mélange de 20 grammes d'aldéhyde myristique, $C^{14}H^{28}O$, 40 centimètres cubes d'ammoniaque alcoolique à 6 0/0 et 26 grammes d'éther acéto-acétique, et en versant le produit de la réaction dans l'eau, on obtient une huile qui ne tarde pas à se solidifier. On la dissout dans une quantité d'alcool suffisante pour qu'à la température ordinaire le dissolvant n'abandonne rien de la matière dissoute; au bout de quelque temps, on obtient des cristaux durs, fusibles à 60°, qui restent facilement en surfusion, et dont la composition répond à celle d'un *hydrotridécyllutidine-carbonate d'éthyle* $C^5Az(CH^3)^2(C^{13}H^{27})(CO^2.C^2H^5)^2H^2$.

L'acide azoteux agit à une température peu élevée sur le produit de condensation en solution alcoolique. En versant le produit de la réaction dans l'acide chlorhydrique étendu, on obtient un précipité d'aiguilles soyeuses, chlorhydrate répondant à la formule $C^{26}H^{43}O^4Az.HCl$. Chauffé au bain-marie avec du carbonate de sodium, ce chlorhydrate fournit le *tridécyllutidine-carbonate d'éthyle*, à l'état d'huile, qu'on dissout dans l'éther, et qu'on purifie par distillation fractionnée dans le vide. Ce corps bout à 265° sous la pression de 10 millimètres; il ne se solidifie pas lorsqu'on le refroidit fortement. Il répond à la formule $C^{26}H^{43}O^4$.

Cet éther est facilement saponifié par la potasse alcoolique; le chlorhydrate de l'*acide tridécyllutidine-carbonique*,

$$C^{22}H^{35}O^4Az.HCl,$$

est une poudre cristalline très soluble dans l'alcool, qui se décompose lentement à 100°. En le distillant lentement avec de la chaux sodée, dans le vide, on obtient une huile incolore, qui bout à 215-217°, sous la pression de 13 millimètres, et qui répond à la formule $C^5AzH^2(CH^3)^2(C^{13}H^{27})$ de la *tridécyllutidine*, homologue de la pyridine. Ce corps présente l'odeur de la pyridine, bien que très affaiblie. Les auteurs n'ont encore étudié que son chloroplatinate $(C^{20}H^{35}Az.HCl)^2PtCl^4$.

A. FB.

**Action de l'ammoniaque sur les produits de substitution di- et trihalogénés des hydrocarbures P. GALEWKY** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1066). — Si l'on abandonne à froid pendant quatre jours un mélange de bromure d'éthylène et d'ammoniaque alcoolique saturée, on constate la formation d'une petite quantité de bromhydrate d'éthylènediamine.

Le bromure de propylène, au contraire, ne réagit pas sur l'ammoniaque dans ces conditions.

Quant à la tribromhydrine de la glycérine, elle fournit une petite quantité de bromallylamine, identique avec la base étudiée par Paal (*Bull.* (3), t. **2**, p. 253). Le *dérivé benzoylé*

$$C^3H^4Br.AzH.C^7A^5O$$

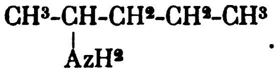
cristallise dans l'éther de pétrole en longues aiguilles plates fusibles à 97-98°. Il paraît se produire en même temps un peu de dibromallylamine $AzH(C^3H^4Br)^2$. AD. F.

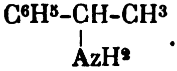
**Sur la réduction des hydrazones; J. TAFEL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1854). — L'auteur a indiqué antérieurement une méthode de réduction qui permet de transformer les phénylhydrazones en aniline et en amines primaires. (*Bull.*, t. **47**, p. 690.)

La réduction ne réussit, en général, qu'avec l'amalgame de sodium et l'acide acétique, en solution alcoolique ; cependant, dans quelques cas, en particulier avec les dérivés de l'acétone et de l'acétophénone, on peut employer le zinc et l'acide acétique ; mais le rendement est bien moins élevé qu'avec l'amalgame de sodium.

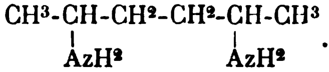
L'hydrazone, dissoute ou mise en suspension dans 10 à 20 fois son poids d'alcool, est additionnée peu à peu d'amalgame de sodium à 2,5 0/0, par portions de 250 grammes, et d'acide acétique cristallisable, par portions de 25 grammes, de telle sorte que ce dernier soit toujours en excès. On a soin d'agiter fortement et de ne pas laisser la température s'élever au-dessus de 2 ou 3°. On ajoute à peu près le double de la quantité d'amalgame nécessaire. Pour 3500 grammes d'amalgame, l'opération dure environ deux heures. On sursature par la soude et on distille au bain d'huile, à 180°, pour les bases à point d'ébullition élevée, en faisant passer un courant de vapeur jusqu'à ce que le liquide qui distille ne soit plus alcalin. On neutralise par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, on concentre au bain-marie et on épuise au moyen de l'éther ; on enlève ainsi la majeure partie de l'aniline et des produits résineux, et il reste une solution du sel de l'amine presque pur.

L'auteur a obtenu ainsi les bases qu'il a déjà décrites sommairement : la pentylamine, la phényléthylamine, la phénylpropylamine ; par réduction de la diphénylhydrazone de l'acétonylacétone, il a obtenu deux bases, un diamidohexane et une diméthylpyrrolidine.

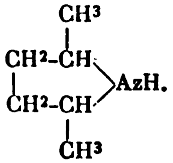
*Pentylamine*  $CH^3\text{-}\underset{\substack{|\\ AzH^2}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$ . — Cette base bout à 91°,5, sous la pression de 755 millimètres ; son chlorhydrate cristallise dans l'alcool et l'éther en fines aiguilles, fusibles à 168°. L'oxalate neutre, soluble dans l'alcool, fond à 230° en se décomposant ; l'oxalate acide, beaucoup plus soluble, fond à 131°.

*Phényléthylamine*  $C^6H^5\text{-}\underset{\substack{|\\ AzH^2}}{CH}\text{-}CH^3$ . — Elle bout à 187°,5 sous la pression de 763 millimètres ; elle se dissout dans 24 parties d'eau à 20°. Son chlorhydrate fond à 158°. L'oxalate neutre cristallise dans l'eau chaude en prismes fusibles à 238°, presque insolubles dans l'alcool absolu ; l'oxalate acide est soluble dans l'eau froide ; il se dissout lentement dans l'alcool chaud, mais la solution laisse déposer l'oxalate neutre.

*Phénylpropylamine* $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH^2$. — Huile incolore, douée d'une odeur aromatique, bouillant à 221°,5 sous la pression de 755 millimètres. Ses sels se subliment avec facilité. Le chlorhydrate fond à 258° ; le sulfate, soluble dans l'eau, cristallise en prismes incolores qui brunissent à 250° ; l'oxalate neutre fond à 156° et se décompose vers 170° ; il est soluble dans l'eau chaude, mais est transformé partiellement en oxalate acide, qui est moins soluble dans l'alcool ; le chloroplatinate se décompose vers 230°.

*Diamidohexane*  $CH^3\text{-}\underset{\substack{|\\ AzH^2}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\substack{|\\ AzH^2}}{CH}\text{-}CH^3$ . — Cette base, qui se produit en même temps qu'une diméthylpyrrolidine décrite plus loin, en réduisant vers 30-32° la diphénylhydrazone de l'acétonylacétone (cf. Paal, t. **45**, p. 725), est une huile incolore bouillant à 175°, fumant à l'air, miscible à l'eau, l'alcool et l'éther ; sa solution aqueuse a une réaction fortement alcaline ; la base s'en sépare à l'état d'huile lorsqu'on la traite par la potasse. L'oxalate neutre est très soluble dans l'eau ; il cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles ; il est presque insoluble dans l'alcool absolu, ce qui permet de le séparer aisément de l'oxalate soluble de diméthylpyrrolidine.

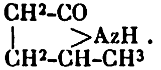
*Diméthylpyrrolidine* 2.5



— Huile incolore, douée d'une odeur qui rappelle celle de la pipéridine, bouillant à 106-108° sous la pression de 746 millimètres, miscible à l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution sulfurique, traitée par le nitrite de sodium, donne une nitrosamine huilouse que le zinc et l'acide acétique transforment en un corps qui réduit énergiquement la liqueur de Fehling, probablement l'hydrazine correspondant à la nitrosamine.

L'oxalate se précipite en aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool lorsqu'on ajoute de l'éther à sa solution alcoolique. Le chloroplatinate cristallise dans l'alcool chaud en prismes très solubles dans l'eau. A. FB.

**Sur l'acide γ-amidovalérianique** (III); **J. TAFEL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1860). — La préparation de l'acide γ-amidovalérianique, décrite antérieurement (*Bull.*, t. **47**, p. 766), peut être considérablement simplifiée si l'on distille directement le produit de réduction de l'acide phénylhydrazine-lévulique; on obtient ainsi l'anhydride, que l'ébullition avec la potasse transforme en sel de l'acide. Des deux formules de constitution indiquées précédemment pour cet anhydride (*loc. cit.*), l'auteur choisit la suivante:

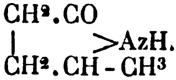


En effet, l'action de l'acide azoteux fournit une nitrosamine peu stable, caractérisée par la réaction colorée qu'elle donne avec le phénol et l'acide sulfurique, et par l'action des agents de réduction et des alcalis. Les premiers régénèrent l'anhydride; les seconds fournissent, avec dégagement d'azote, un sel de l'acide γ-oxyvalérianique $CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$. Ces faits, ainsi que la formation antérieurement signalée (*Bull.*, t. **48**, p. 276) d'une méthylpyrrolidine par réduction de l'anhydride, conduisent à attribuer à cet anhydride la formule indiquée plus haut; l'auteur le désigne sous le nom de 5-*méthylpyrrolidone*, en attribuant le chiffre 1 à l'azote et les chiffres suivants aux atomes de carbone en commençant par celui qui fait partie du groupe carbonyle.

*Acide γ-amidovalérianique.* — On fait bouillir la méthylpyrrolidone pendant deux heures avec de la baryte à 25 0/0, et on sature la solution chaude par l'acide carbonique. En évaporant la liqueur filtrée, on obtient l'acide libre à l'état de sirop incolore qui fournit, lorsqu'on le traite par l'alcool, une masse cristalline blanche.

Les sels que l'acide forme avec les bases sont instables ; l'acide carbonique les décompose. Les sels formés avec les acides sont stables ; le chlorhydrate cristallise en aiguilles rayonnées, fusibles à 154°, très solubles dans l'eau et l'alcool. Le chloroplatinate, très soluble dans l'eau, cristallise en lamelles jaunâtres, qui se décomposent vers 200°.

Lorsqu'on traite l'acide en solution alcoolique par le gaz chlorhydrique, on obtient un sirop brun, qui devient solide quand on l'abandonne dans le vide en présence de chaux sodée. Le corps obtenu, soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise dans ce dernier dissolvant en lamelles fusibles à 92°, *chlorhydrate du γ-amidovalérianate d'éthyle.* Ce sel se distingue des chlorhydrates des éthers des autres acides amidés en ce que, traité en solution aqueuse concentrée par le nitrite de sodium, il ne donne lieu à aucune coloration ni à aucun trouble ; si l'on chauffe, il se produit un abondant dégagement de gaz ; mais on peut ajouter à froid un acide étendu sans qu'il y ait de décomposition.

5-*Méthylpyrrolidone*  $\begin{array}{l} CH^2.CO \\ | \qquad > AzH \\ CH^2.CH-CH^3 \end{array}$ — On neutralise par la soude le produit de l'action de l'amalgame de sodium et de l'acide acétique sur la phénylhydrazone de l'acide lévulique, et on chauffe au bain d'huile à 130°, jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien ; le résidu se prend en une masse cristalline baignée d'aniline. On la lave à l'éther et on la sèche, puis on la chauffe pendant deux à trois heures à 280° ; il distille de l'eau et une très petite portion de la pyrrolidone formée. Après refroidissement, on pulvérise et on épuise par l'éther, qui enlève une huile brune, à laquelle on réunit celle qui provient de l'extraction, au moyen de l'éther, du produit qui a distillé à partir de 160°. En distillant cette huile, on obtient un corps brun, qu'on purifie par distillation dans le vide ; on a alors une huile légèrement colorée en jaune, qui se solidifie dans un mélange réfrigérant et fond alors à 37°.

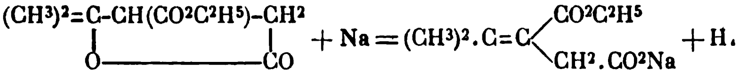
Ce corps, bouilli avec les alcalis, se transforme en sel de l'acide γ-amidovalérianique ; il donne avec les acides des sels stables. L'auteur a étudié le chlorhydrate et le chloroplatinate.

*Nitrosamine de la méthylpyrrolidone.* — On traite 10 parties de méthylpyrrolidone, dissoute dans 30 parties d'eau, par 20 parties d'acide chlorhydrique concentré ; puis on ajoute lentement et en refroidissant fortement 7,5 parties de nitrite de sodium en solution concentrée ; lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on sursature par le carbonate de potassium ; il se sépare une huile jaune, qu'on enlève au moyen de l'éther et qui répond à la formule $C^5H^8Az^2O^2$. Ce corps se décompose lorsqu'on le distille dans le vide.

*Transformation de la méthylpyrrolidone en valérolactone.* — On traite par la soude concentrée le chlorhydrate de nitrosométhylpyrrolidone fortement refroidi ; dès que la liqueur devient alcaline, il se dégage de l'azote. Lorsque le dégagement de gaz est terminé, on acidifie par l'acide sulfurique étendu la liqueur qui renferme le γ-oxyvalérianate de sodium, et on fait bouillir pendant un quart d'heure. En sursaturant par le carbonate de potassium, on sépare de la valérolactone et un peu de méthylpyrrolidone régénérée ; ce dernier corps est séparé de la solution éthérée des deux composés par un courant de gaz chlorhydrique sec. On filtre, on concentre, on reprend par l'éther, on sèche sur le carbonate de potassium et on distille. On obtient un liquide neutre, incolore, bouillant à 205°, que l'ébullition avec la baryte transforme en γ-oxyvalérianate de baryum, avec lequel on peut préparer le sel d'argent caractéristique. A. FB.

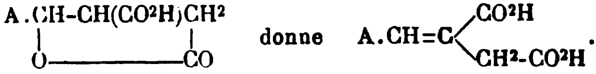
**Recherches sur les lactones, les acides lactoniques et les acides non saturés ; R. FITTIG** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **256**, p. 50 à 147). Cet ensemble de mémoires fait suite à celui dont nous avons rendu compte (3), t. **4**, p. 37.

ACTION DU SODIUM ET DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM SUR LES ÉTHERS LACTONIQUES ET LES LACTONES ; **R. FITTIG** (p. 50 à 63). Comme l'ont montré M. Roser et M. Frost, le sodium (ou l'éthylate) transforme nettement l'éther térébique en éthyltéraconate de sodium



$$\begin{array}{l}\mathrm{(CH^3)^2{=}C{-}CH(CO^2C^2H^5){-}CH^2}\\ \quad|\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad|\\ \quad\mathrm{O}\text{—————————}\mathrm{CO}\end{array} + \mathrm{Na} = \mathrm{(CH^3)^2.C{=}C}\left\langle\begin{array}{l}\mathrm{CO^2C^2H^5}\\ \mathrm{CH^2.CO^2Na}\end{array}\right. + \mathrm{H}.$$

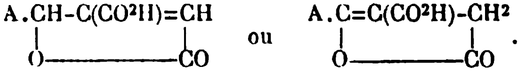
La saponification de cet éthyltéraconate fournit l'acide téraconique, isomère de l'acide térébique, que l'auteur envisage lui-même comme *acide diméthylparaconique*. Cette réaction, comme le montrent les recherches qui suivent, est générale pour les acides paraconiques substitués, dont les éthers sont transformés par le sodium ou l'éthylate de sodium en dérivés substitués de l'acide itaconique (A représente un radical alcoylé).



$$A.CH\text{-}CH(CO^2H)CH^2 \quad (O\text{—}CO) \quad \text{donne} \quad A.CH{=}C\begin{cases}CO^2H\\ CH^2\text{-}CO^2H\end{cases}.$$

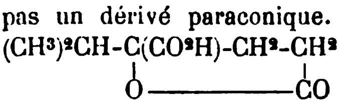
Acide paraconique subst. Acide itaconique subst.

C'est ainsi qu'ont été préparés les acides propyl-, isobutyl- et phénylitaconiques, qui se rattachent étroitement à l'acide téraconique ; mais tandis que ce dernier est de nouveau facilement transformé en acide térébique par l'action de HCl, HBr, $SO^4H^2$, ils ne subissent que très incomplètement cette transformation inverse. Mais celle-ci a lieu indirectement par l'action du brome, qui fournit non des produits d'addition, mais des produits de substitution monobromés de leurs acides lactoniques isomères, dérivés bromés que l'eau bouillante transforme en acides aconiques ou térébiléniques substitués.



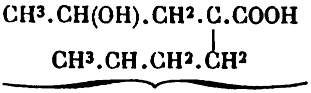
$$A.CH\text{-}C(CO^2H){=}CH \quad (O\text{—}CO) \quad \text{ou} \quad A.C{=}C(CO^2H)\text{-}CH^2 \quad (O\text{—}CO).$$

Le sodium agit sur les *éthers terpényliques* tout autrement que sur les éthers paraconiques : il fournit les sels sodiques de deux acides isomériques, *acides diterpyliques* α et β $C^{16}H^{22}O^7$, par duplication avec élimination de $H^2O$. Ceux-ci sont dédoublés par HCl bouillant en $CO^2$ et dilactones $C^{15}H^{22}O^5$ (*diterpolactones* α et β) ; enfin l'ébullition de ces lactones avec une base les convertit en α et β *diterpoxylates* $C^{15}H^{24}O^7M^2$ ; les acides $C^{15}H^{26}O^7$, ne sont pas isolables, car il se transforment en acides lactoniques $C^{15}H^{24}O^6$, et même en dilactones $C^{15}H^{22}O^5$. Tous ces composés sont bien cristallisés. Il résulte de ces faits que l'acide terpénylique n'est pas un dérivé paraconique. Il a sans doute pour constitution



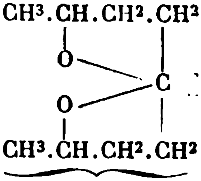
$$(CH^3)^2CH\text{-}C(CO^2H)\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \quad (O\text{—}CO)$$

. Les lactones simples se comportent à l'égard du sodium à la manière de l'acide terpénylique (voir plus loin nᵒˢ 6 et 7). Elles donnent une combinaison sodique soluble, d'où les acides séparent une dilactone (divalérolactone, par exemple $C^{10}H^{14}O^3$) (duplication avec — $H^2O$) que les bases transforment en acides (*divalonique* $C^{10}H^{16}O^4$, *dihexonique* $C^{12}H^{18}O^4$) ; ces acides perdent $CO^2$ sous l'influence de la chaleur et donnent des composés que l'auteur nomme *oxétones*, composés très stables et distillant sans décomposition. Les acides divalonique et homologues et les oxétones correspondantes ont pour constitution :



$$\begin{array}{l} CH^3.CH(OH).CH^2.C.COOH \\ \qquad\quad CH^3.CH.CH^2.CH^2 \end{array}$$

Acide divalonique
ou diméthyloxétone carbonique.



Oxétone.

Ether phénylparaconique ; **Hugo LEONI** (t. **256**, p. 63 à 87). — L'acide phénylparaconique a été décrit par MM. Fittig et Jayne (*Bull.*, **40**, p. 129). Son éther, préparé en éthérifiant par HCl la solution de l'éther dans l'alcool absolu, est une huile incolore, à odeur aromatique, distillant à 250-252°. L'action de 1 atome Na sur sa solution dans l'éther absolu fournit, avec dégagement d'hydrogène, le sel de sodium du *phénylitaconate acide d'éthyle*, qui se dépose par le refroidissement en petites aiguilles blanches. Le sodium, dissous dans 10 fois son poids d'alcool absolu, fournit le même produit ; le phénylitaconate acide d'éthyle, mis en liberté par HCl, est une huile incolore ne se concrétant pas à — 10°. La saponification par la soude conduit à l'acide phénylitaconique. Un excès de sodium ou d'éthylate de sodium donne immédiatement le phénylitaconate neutre de sodium. L'éther et l'alcool employés doivent être rigoureusement absolus, la présence de l'eau donnant naissance alors à du phénylparaconate de sodium.

L'*acide phénylitaconique* $C^6H^5.CH{=}C{<}\begin{smallmatrix} CO^2H \\ CH^2.CO^2H \end{smallmatrix}$ se dépose en cristaux prismatiques de sa solution aqueuse bouillante, peu solubles dans l'eau froide, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine froide ; il cristallise dans la benzine bouillante en cristaux compacts. Il fond à 172° et se transforme à 181° en *anhydride*. Le *sel de baryum* $C^{11}H^8O^4Ba + 2\ 1/2\ H^2O$ (1/2 $H^2O$ à 100°, anhydre à 120°) est en grains cristallins, peu solubles dans l'eau bouillante. Le *sel de calcium* anhydre, est cristallin et encore moins soluble. Le *sel d'argent* $C^{11}H^8O^4Ag^2$ est un précipité volumineux, très peu soluble dans l'eau bouillante.

L'*éther neutre* $C^{11}H^8O^4(C^2H^5)^2$ est une huile incolore distillant à 315°.

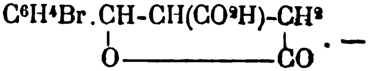
Les acides HCl, HBr, $SO^4H^2$ n'exercent que peu d'action sur l'acide phénylitaconique.

*Action du brome sur l'acide phénylitaconique.* — L'acide délayé dans l'eau étant agité avec 1 molécule $Br^2$, ajouté peu à peu, donne un produit qui, lavé à l'eau, cristallise dans le chloroforme bouillant. Les cristaux sont de deux sortes: des tables épaisses, triangulaires avec troncatures sur le sommet, et des aiguilles prismatiques; les premiers, qui sont les moins solubles, se déposent en premier lieu. Ces cristaux sont les acides *phénylbromoparaconique* (aiguilles) et *phénylisobromoparaconique* (tables) $C^{11}H^{9}BrO^{4}$ donnant l'un et l'autre l'acide phénylparaconique par substitution inverse. L'acide phénylbromoparaconique cristallise en prismes orthorhombiques, fusibles à 99°, solubles dans l'éther et dans la benzine bouillante. Il fond dans l'eau bouillante, qui le décompose (*acide benzoyle-propionique*). Chauffé à 100° il perd HBr. L'amalgame de sodium le convertit, en solution acétique, en acide phénylparaconique. L'acide phénylisobromoparaconique est soluble dans l'acide acétique, l'éther, la benzine bouillante, plus soluble que son isomère dans le chloroforme. Il est cristallisé en tables volumineuses du type orthorhombique, fusibles à 144° en se décomposant. Il se comporte comme son isomère à l'égard de l'eau et de l'hydrogène naissant.

L'*acide benzoyle-propionique* $C^{10}H^{10}O^{3}$, résultant de l'action de l'eau bouillante ou des alcalis sur ces acides bromés, avec élimination de HBr et de $CO^{2}$, cristallise par le refroidissement en longues aiguilles flexibles, fusibles à 116°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, très peu dans la ligroïne, toutes propriétés assignées par M. Burcker à son acide benzoyle-propionique [*Ann. Chim. Phys.* (5), t. **26**, p. 433]; seulement M. Burcker attribue 1 molécule $H^{2}O$ aux cristaux.

Le sel de baryum, auquel M. Burcker assigne $2H^{2}O$, est anhydre d'après l'auteur, et le sel de calcium cristallise avec $4H^{2}O$ ($3H^{2}O$ d'après M. B.). L'acide phényl-α-oxycrotonique de M. Matsmoto a la même composition que l'acide benzoyle-propionique et fond comme lui à 115-116°; mais ces deux acides donnent par l'action de l'amalgame de sodium des produits tout différents; l'acide phénylisocrotonique fournit l'acide *phényl-α-oxybutyrique*, tandis que l'acide benzoyle-propionique conduit à la *phénylbutyrolactone* $C^{10}H^{10}O^{2}$ (après ébullition ultérieure avec HCl). Cette lactone fond à 37° et bout à 305°; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, d'où elle cristallise facilement. Elle est accompagnée en petite quantité d'un produit peu soluble dans l'éther, et qui cristallise dans l'éther en aiguilles fusibles à 165°.

*Acide bromophénylparaconique*



$$\begin{array}{l} C^{6}H^{4}Br.\underset{|}{CH}\text{-}CH(CO^{2}H)\text{-}\underset{|}{CH^{2}} \\ \qquad\quad O \text{———————} CO \end{array} . \text{—}$$

C'est le produit de la bromuration directe de l'acide phénylparaconique. Il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles fusibles à 141°,5.

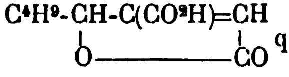
Acide phénylitaconique; **P. RŒDERS** (p. 87 à 96). — L'acide phénylitaconique, comme l'acide téraconique, paraissant ne pas pouvoir fournir des produits d'addition, on devait se demander s'il constitue bien un acide itaconique substitué. L'auteur démontre qu'il en est pourtant ainsi, car il a pu fixer $H^2$ sur l'acide phénylitaconique et le transformer en *acide benzyle-succinique* $C^{11}H^{12}O^4$, soit $C^6H^5.CH^2.CH(CO^2H)CH^2.CO^2H$. Pour effectuer cette hydrogénation, on fait agir un grand excès d'amalgame de sodium à 4 0/0 sur l'acide phénylitaconique dissous dans la soude étendue, en ayant soin de faire arriver de l'acide sulfurique étendu dans la solution, de manière à ce qu'elle ne reste toujours que faiblement alcaline. Mis finalement en liberté par un excès d'acide sulfurique, l'acide benzylsuccinique se sépare; il cristallise dans l'eau bouillante en mamelons composés de lamelles quadrangulaires fusibles à 161°; les cristaux sont anhydres. Le *sel d'argent* $C^{11}H^{10}O^4Ag^2$ est un précipité floconneux; le *sel de calcium* $C^{11}H^{10}O^4Ca$, quoique très peu soluble dans l'eau froide comme dans l'eau bouillante, ne se sépare, par double décomposition, que sous l'influence de la chaleur. Le *sel de baryum* se sépare en croûtes cristallines, renfermant 1/2 $H^2O$. L'*acide benzyle-succinique* commence déjà à se transformer en *anhydride* $C^{11}H^{10}O^3$ dans le voisinage de son point de fusion; cet anhydride cristallise dans la ligroïne en aiguilles aplaties, fusibles à 102°.

Pour n'avoir pas de doute sur la constitution de cet acide benzylsuccinique, on l'a comparé à celui obtenu synthétiquement en partant du *benzylmalonate d'éthyle*, éther distillant à 169° dans le vide. Cet éther a été traité par l'éthylate de sodium (1 molécule), dissous dans l'alcool, et l'éther monochloracétique (1 molécule). Après distillation de l'alcool, l'addition d'eau au produit en sépare une huile jaunâtre ne pouvant pas être distillée et donnant par saponification l'*acide benzyle-éthane-tricarbonique* $C^{12}H^{12}O^6$, qui cristallise de sa solution aqueuse à 70° (l'eau bouillante le décompose) ou dans l'alcool aqueux en petits prismes anhydres. Le *sel de calcium* $(C^{12}H^9O^6)^2Ca^3 + 6,5\,H^2O$, beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud, se sépare en flocons blancs lorsqu'on chauffe sa solution. Le *sel de baryum*, avec $2,5H^2O$, est un précipité insoluble à chaud comme à froid; le *sel d'argent* $C^{12}H^9O^6Ag^3$ est un précipité floconneux altérable par l'eau bouillante.

L'acide benzyléthanetricarbonique perd facilement $CO^2$, déjà par l'ébullition avec l'eau et fournit ainsi l'*acide benzyle-succinique*

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C\begin{smallmatrix}\diagup (CO^2H)^2 \\ \diagdown CH^2\text{-}CO^2H\end{smallmatrix} = C^6H^5.CH^2\text{-}CH\begin{smallmatrix}\diagup CO^2H \\ \diagdown CH^2CO^2H\end{smallmatrix} + CO^2.$$

Cet acide benzylsuccinique est identique avec celui décrit plus haut.

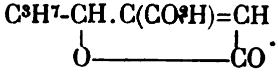
Isobutyle-paraconate d'éthyle; **Jac. KRAENCKER** (p. 97 à 105). — L'acide isobutyle-paraconique a été décrit antérieurement [*Bull.* (3), t. **4**, p. 44]. Son éther $C^9H^{13}O^4C^2H^5$ forme une masse cristalline radiée, fusible à 16-17° et distillant à 293°. L'*acide isobutylitaconique* $(CH^3)^2CH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}C(CO^2H)\text{-}CH^2.CO^2H$, qui en dérive par l'action de l'éthylate de sodium, etc., cristallise dans l'eau bouillante en cristaux grenus, peu solubles dans le chloroforme et la benzine, solubles dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 160-165° quand on le chauffe lentement; à 170°, s'il est chauffé brusquement. Il est toujours accompagné d'un peu d'acide isobutylparaconique. Il se forme aussi en très petite quantité dans la distillation sèche de l'acide isobutylparaconique. Le *sel de calcium* $C^9H^{12}O^4Ca$ est une poudre blanche, qui se sépare à chaud, par double décomposition; il est plus soluble à froid qu'à chaud; il en est de même du sel de baryum; le sel d'argent $C^9H^{12}O^4Ag^2$ est en précipité volumineux. L'*éther* $C^9H^{12}O^4(C^2H^5)^2$ distille à 268°. L'action des acides a été indiquée d'une manière générale dans l'introduction. L'amalgame de sodium est sans action. Le brome est absorbé par la solution de l'acide butylitaconique; après avoir distillé dans un courant de vapeur d'eau l'huile qui se sépare toujours dans cette opération, on obtient par évaporation de la solution ou en épuisant celle-ci par l'éther, l'*acide isobutaconique* 

$$\begin{array}{l} C^4H^9\text{-}CH\text{-}C(CO^2H){=}CH \\ \qquad\ \ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\ O\text{—————}CO \end{array}$$

qui cristallise en fines aiguilles, fusibles à 162-170° en jaunissant. Ses sels de calcium et de baryum sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le *sel d'argent* $C^9H^{11}O^4Ag$ est un précipité volumineux.

Traité par l'amalgame de sodium, l'acide isobutaconique fixe $H^2$ et régénère l'acide butylparaconique.

Propylparaconate d'éthyle; **Alb. SCHMIDT** (p. 105 à 109). — Cet éther, $C^8H^{11}O^4.C^2H^5$ est un liquide incolore distillant à 211-216°. Il est converti par l'éthylate de sodium en *acide propylitaconique* $C^8H^{12}O^4$, qui est identique avec celui obtenu par distillation sèche de l'acide propylparaconique [*Bull.* (3), t. **4**, p. 42]. Cet acide ne fixe pas HBr, mais, sous l'influence de l'amalgame de sodium, il fournit l'*acide butylsuccinique* $C^4H^9\text{-}CH(CO^2H)\text{-}CH^2.CO^2H$ qui cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse en mamelons fusibles à 81° et commençant à distiller vers 230°, sans doute en se transformant en anhydride. En traitant l'acide propylitaconique par le brome, on obtient, en opérant comme pour l'acide butylitaconique, un acide très soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et cristallisant en petites aiguilles fusibles à 124-125°,5. Le mode de formation de cet acide et l'analyse de son sel de baryum $(C^8H^9O^4)^2Ba$ montrent qu'il constitue l'*acide propaconique*



$$\begin{array}{l}C^3H^7\text{-}CH.C(CO^2H)=CH \\ \quad \underbrace{\hspace{9em}}_{O\text{———————}CO}\end{array}.$$

**Terpénylate d'éthyle** ; **R. FITTIG** et **Sig. LEVY** (p. 109 à 126). — L'acide terpénylique a été préparé d'après le procédé, légèrement modifié, de MM. Fittig et Krafft (*Bull.*, t. **37**, p. 135). Son *éther* $C^8H^{11}O^4.C^2H^5$ cristallise en beaux prismes clinorhombiques (déterminations de M. Fock), fusibles à 37°,5; il distille à 305°; il est soluble dans l'alcool, dans l'éther et un peu dans l'eau bouillante. Le sodium réagit lentement sur cet éther au bain-marie avec dégagement d'hydrogène. La masse reprise par l'eau, après élimination du sodium en excès, donne une solution alcaline d'où HCl précipite une huile soluble dans une plus grande quantité d'eau chaude, fournissant une solution d'où cristallisent par le refroidissement des cristaux déliés, dont le point de fusion varie entre 135 et 145°, mais de composition constante $C^{15}H^{22}O^5$. C'est le mélange des deux *diterpodilactones* α et β, signalées plus haut dans l'introduction. Chauffées avec de l'eau de baryte, elles fournissent les *diterpoxylates de baryum* α et β $C^{15}H^{24}O^7Ba$. Le sel α (avec $6H^2O$) cristallise très facilement par refroidissement en prismes clinorhombiques; le sel β, très soluble, reste dans les eaux mères. Le *sel de calcium* α $C^{15}H^{24}O^7Ca + 6H^2O$, plus soluble que celui de baryum, cristallise en fines aiguilles. Traités par un acide, ces sels donnent, non l'acide diterpoxylique $C^{15}H^{26}O^7$, mais l'*acide diterpolactonique* α $C^{15}H^{24}O^6$, qui lui-même est très instable et se transforme facilement en *diterpodilactone* $C^{15}H^{22}O^5$. Pour isoler l'acide lactonique, il faut éviter un excès de HCl et l'enlever *immédiatement* par l'éther, qui l'abandonne par l'évaporation; il cristallise alors sans décomposition dans le chloroforme. Il fond à 158-160° puis se transforme en dilactone.

La *diterpodilactone* α cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles soyeuses, solubles dans l'éther, très peu solubles dans les autres dissolvants; elle fond à 153-154°.

L'*acide diterpolactonique* β est très peu soluble dans l'eau froide et cristallise sans altération dans l'eau bouillante, en prismes orthorhombiques brillants, fusibles à 186-187° et se transformant au delà en *dilactone* β $C^{15}H^{22}O^5$, qui cristallise dans l'eau bouillante en grandes aiguilles incolores, fusibles à 134-135°.

La dilactone est insoluble dans $CO^3Na^2$. La baryte la transforme, ainsi que l'acide diterpolactonique β, en *diterpoxylate de baryum* β $C^{15}H^{24}O^7Ba + 3\ 1/2\ H^2O$, qui cristallise de sa solution concentrée en petites aiguilles. Le *sel de calcium* β est anhydre et à peine cristallin.

Les diterpodilactones α et β, qu'on retire du produit de l'action du sodium sur le terpénylate d'éthyle, par le procédé signalé plus haut, ne sont que le résultat de la décomposition du produit immédiat, les *acides diterpyliques* α et β $C^{16}H^{22}O^7$ (= 2 mol. acide terpénylique moins $H^2O$). Pour les isoler, il faut reprendre par l'éther l'huile séparée par l'addition de HCl; l'évaporation de la solution éthérée fournit un résidu sirupeux, d'où se séparent des cristaux. Ceux-ci, peu solubles dans l'éther, cristallisent dans l'eau bouillante en grandes aiguilles qui constituent l'*acide α diterpylique*, fusibles à 216° en perdant $CO^2$ pour se transformer en diterpodilactone. Son sel de baryum est soluble et cristallise en aiguilles; le sel de calcium est en lamelles très peu solubles. Quant à l'*acide* β *diterpylique*, il n'a pas été isolé et constitue évidemment la partie incristallisable qui accompagne l'acide α, car cette portion fournit la dilactone β.

VALÉROLACTONE; **Herm. RASCH** (p. 126 à 134).— La *divalolactone* $C^{10}H^{14}O^3$, qui résulte de l'action de l'éthylate de sodium sur la valérolactone est une masse cireuse, déliquescente, soluble presque en toutes proportions dans les dissolvants usuels, fusible à 32°, ne distillant que très difficilement, même dans le vide. Chauffée avec de la soude à 80-90°, elle est convertie en divalonate de sodium. L'acide divalonique $C^{10}H^{16}O^4$, ou $C^7H^9O^2(CH^3)^2CO^2H$, mis en liberté par HCl, se sépare à l'état d'une huile cristallisable; il cristallise dans l'éther en tables hexagonales; il fond à 130° en perdant $CO^2$ pour se transformer en diméthyloxétone; le même dédoublement est provoqué par l'eau à chaud.

Le *divalonate d'argent* $C^{10}H^{15}O^4Ag$ cristallise dans l'eau bouillante en petites tables groupées en rosettes.

Le *sel de baryum*, soluble dans l'eau et dans l'alcool, est incristallisable; le sel de calcium, bien moins soluble, est également amorphe.

La *diméthyloxétone* $C^7H^{10}(CH^3)^2O^2$ est une huile incolore, d'une odeur de coings, de 0,978 de densité à 0°. Elle bout à 169°,5; sa densité de vapeur correspond à la molécule $C^9H^{16}O^2$. Soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, etc., elle se dissout dans 18 parties d'eau froide, mais est moins soluble à chaud. Elle n'est pas altérée par les alcalis concentrés, réduit le nitrate d'argent ammoniacal, donne avec le bisulfite de sodium une combinaison très soluble; avec la phénylhydrazine une combinaison qui n'a pu être purifiée. Traitée à 0° par HBr en solution, elle se dissout, puis fournit des cristaux d'une combinaison, qui cristallise dans le chloroforme en longues aiguilles fusibles à 42° et ayant pour composition $C^9H^{16}Br^2O$. Ce corps est formé d'après l'équation

$$C^9H^{16}O^2 + 2HBr = C^9H^{16}Br^2O + H^2O.$$

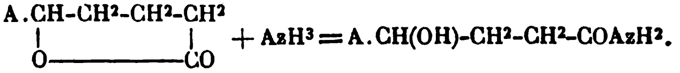
CAPROLACTONE ; **Herm. DUBOIS** (p. 134 à 147). — La *dihexalactone* $C^{12}H^{18}O^3$, résultant de l'action de l'éthylate de sodium, est une huile épaisse, ne se concrétant pas à — 18° et distillant au delà de 300°, peu volatile avec la vapeur d'eau. L'ébullition avec de l'eau acidulée la convertit en diéthyloxétone. Elle se dissout lentement à chaud dans la soude, et les acides séparent de la solution l'*acide dihexonique* ou *diéthyloxétone-carbonique* $C^7H^9O^2(C^2H^5)^2CO^2H$. Cet acide cristallise dans l'alcool en prismes volumineux, fusibles à 106° et se dédoublant ensuite en $CO^2$ et diéthyloxétone. Les sels de Ca et de Ba sont solubles et amorphes; le sel d'argent est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, mais s'en sépare à l'état amorphe. L'acide carbonique décompose les sels solubles.

La *diéthyloxétone* $C^{11}H^{20}O^2$ est un liquide mobile distillant à 209°, soluble dans 380 parties d'eau à 15°; la solution se trouble par une légère élévation de température et s'éclaircit de nouveau à 80°. En traitant la diéthyloxétone à 0° par HBr concentré, on obtient le produit bromé $C^{11}H^{20}Br^2O$ cristallisable dans le chloroforme et fusible à 35°. L'acide azotique étendu de 2 volumes d'eau transforme la diéthyloxétone en caprolactone et acide propionique :

$$C^{11}H^{20}O^2 + 8O = C^6H^{10}O^2 + C^3H^6O^2 + 2CO^2 + 2H^2O.$$

ED. W.

**Action de l'ammoniaque sur les lactones ; R. FITTIG, H. RASCH, H. DUBOIS** et **L.-J. MORRIS** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **256**, p. 147 à 159). — L'ammoniaque aqueuse ou alcoolique s'unit molécule à molécule aux lactones pour donner l'amide de l'oxacide γ correspondant, mais jamais le sel ammoniacal de cet acide. Le produit est bien une amide et non un acide amidé, car il ne donne pas de sels métalliques. La réaction a donc lieu d'après l'équation



$$\begin{array}{l}\mathrm{A.CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2}\\ \quad|\qquad\qquad\qquad|\\ \quad\mathrm{O{-}\!{-}\!{-}\!{-}\!{-}\!{-}CO}\end{array} + \mathrm{AzH^3 = A.CH(OH){-}CH^2{-}CH^2{-}COAzH^2}.$$

Les amides des γ oxyacides sont très instables et se dédoublent, aussi nettement qu'elles se forment, sous l'influence de la température, des alcalis ou des acides étendus.

γ-Oxyvalérianamide $\mathrm{CH{-}CH(OH).CH^2.CH^2.COAzH^2}$. — On l'obtient en saturant de gaz ammoniac à 0° la solution de la valérolactone dans l'alcool absolu, puis chauffant à 100° en tubes scellés. Elle reste par l'évaporation sous la forme d'une masse cristalline très déliquescente. L'addition d'éther absolu à sa solution dans un peu d'alcool la sépare en petites lamelles moins déliquescentes, peu solubles dans l'éther et dans le chloroforme, fusibles à 56°. Elle se dédouble à 160° en $\mathrm{AzH^3}$ et lactone. Elle se forme aussi, et non le sel ammoniacal, lorsqu'on dissout la lactone dans l'ammoniaque aqueuse et qu'on évapore la solution dans le vide sur l'acide sulfurique. Pour obtenir le *γ-oxyvalérianate d'ammonium*, il faut décomposer le sel de baryum par le sulfate ammonique; ce sel est moins soluble que l'amide et cristallise en étoiles; il se dédouble à 115°, sans fondre, en eau, ammoniaque et valérolactone.

γ-Oxycapronamide $\mathrm{C^3H^6(OH)CH^2.CH^2COAzH^2}$. — Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu dans l'éther et dans le chloroforme; elle cristallise dans ce dernier dissolvant en prismes fusibles à 74° et se dédoublant à 158°. Le *γ-oxycaproate d'ammonium*, préparé comme l'oxyvalérianate, est très hygroscopique, cristallisable dans l'éther, fusible à 90°, température à laquelle il commence à se dissocier avec formation de lactone.

Phényloxybutylamide $\mathrm{C^6H^5.CH(OH).CH^2.CH^2.COAzH^2}$. — Elle a déjà été décrite dans une note préalable par M. Morris (*D. ch. G.*, t. **17**, p. 202).

ED. W.

**Action des hydracides sur la phénylbutyrolactone; L.-J. MORRIS** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **256**, p. 157).— Elle donne naissance aux acides phénylbutyriques substitués. L'*acide phénylchlorobutyrique* $\mathrm{C^{10}H^{11}ClO^2}$ cristallise dans $\mathrm{CS^2}$ en cristaux clinorhombiques, fusibles à 70°. L'*acide phénylbromobutyrique* fond à 69°. L'*acide phényliodobutyrique* se dépose de sa solution chloroformique en tables fusibles à 77° en se décomposant. L'eau froide le dédouble facilement avec production de lactone.

ED. W.

**Sur la rhamnodiazine; B. RAYMAN et O. POHL** (*D. ch.* G., t. **22**, p. 3247). — La combinaison $C^{18}H^{32}O^8Az^2$, décrite antérieurement (3ᵉ *sér.*, t. **3**, p. 142) sous le nom de rhamnodiazine et obtenue en faisant agir à la température ordinaire de l'ammoniaque (2 mol.) sur une solution dans l'alcool méthylique d'acétoacétate d'éthyle (2 mol.) et de rhamnose (1 mol.), se forme constamment, quelles que soient les proportions des corps entrant en réaction.

L'action de l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique détruit ce corps, en donnant de la méthylamine et une masse brune amorphe. L'acide acétique en sépare du rhamnose à l'état cristallin.

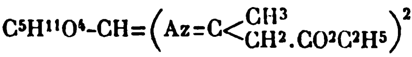
Lorsqu'on traite à froid une solution de rhamnodiazine dans l'alcool absolu par une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux prismatiques, qui répondent à la formule $C^{14}H^{22}Az^2O^7.2HCl$. La combinaison obtenue se forme d'après l'équation :

$$C^{18}H^{32}Az^2O^8 = C^4H^{10}O + C^{14}H^{22}Az^2O^7.$$

On ne peut remplacer dans cette combinaison une molécule d'ammoniaque par une amine primaire.

Si l'on fait agir sur le rhamnose une amine (aniline, toluidine, β-naphtylamine) et de l'éther acéto-acétique en solution alcoolique, à la température ordinaire, on obtient des rhamnosamines et de l'imidocrotonate d'éthyle. En présence d'éther acéto-acétique, d'ammoniaque et de phénylamine, le rhamnose fournit en outre de la rhamnodiazine.

Toutes ces réactions montrent que la liaison du radical rhamnose est assez lâche, et que les atomes d'azote ne forment pas une chaîne fermée. Avec les aldéhydes, l'ammoniaque et l'éther acéto-acétique, on obtient des dérivés de l'hydrolutidine. La rhamnodiazine semble donc analogue aux combinaisons des aldéhydes aromatiques avec les amides, et aurait la constitution d'un *rhamnose-β-di-imidobutyrate d'éthyle.*



$$C^5H^{11}O^4\text{-}CH=\left(Az=C<{CH^3 \atop CH^2.CO^2C^2H^5}\right)^2.$$

A. FR.

**Sur la préparation de l'acide lévulose carbonique; H. KILIANI et G. DULL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 443). — Après des essais faits dans différentes directions, les auteurs recommandent le procédé suivant pour préparer l'acide lévulose-carbonique. A 10 ou 20 grammes de sirop de lévulose, renfermant 20 à 25 0/0 d'eau, on ajoute la quantité correspondante d'acide cyanhydrique à 50 0/0, quelques gouttes d'ammoniaque étendue et, si l'on en possède, une parcelle de cyanhydrine de lévulose. On place le mélange dans un vase hermétiquement clos et dans l'eau froide. Au bout d'une demi-heure à une heure, le mélange est pris en masse par suite de la cristallisation de la cyanhydrine, on lave la masse avec de l'alcool à 92 0/0 et on la sèche dans le vide, en présence d'acide sulfurique. On obtient ainsi la cyanhydrine du lévulose presque pure; le lavage à l'alcool doit se faire immédiatement sous peine de voir une partie du produit se décomposer.

On traite à la température ordinaire 10 grammes de cyanhydrine par 20 grammes d'acide chlorhydrique saturé. Au bout de deux heures, on ajoute à la masse son volume d'eau, et on évapore au bain-marie à consistance sirupeuse. On répète cette opération, jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique soit chassé. Puis on traite la solution aqueuse filtrée par un excès de baryte, et on évapore; lorsque l'ammoniaque est chassée, on fait passer un courant d'acide carbonique, on décolore, s'il y a lieu, par le noir animal, on précipite ce qui peut rester d'acide chlorhydrique par l'oxyde d'argent, on filtre, et on concentre, en agitant le sirop après y avoir introduit un cristal de lactone lévulose-carbonique. En quelques heures toute la masse devient solide. Si l'on veut obtenir la lactone absolument pure, on la lave à l'alcool fort qui en entraîne une petite quantité.

L'ammoniaque aqueuse, en agissant sur la lactone lévulose-carbonique, fournit un dérivé bien cristallisé; l'oxydation par l'acide azotique donne un acide polybasique dont le sel de calcium est cristallisé; les auteurs s'occupent de l'étude de ces deux composés.

A. FB.

**Sur un nouvel hydrate de carbone cristallisable; A. DE PLANTA et E. SCHULZE** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1692). — Cet hydrate de carbone, déjà étudié en gros par M. de Planta (*Landw. Versuchsst.*, t. **35**, p. 473), s'extrait des tubercules du *Stachys tuberifera*, vulgairement *crosnes*. On exprime le jus de ceux-ci et on précipite par l'acétate de plomb et le nitrate mercurique; la liqueur filtrée est débarrassée des métaux par l'acide sulfhydrique, filtrée de nouveau, neutralisée par l'ammoniaque, concentrée au bain-marie jusqu'à consistance de sirop clair et additionnée d'alcool. Il se précipite un dépôt semblable à de la mélasse; on redissout celui-ci dans l'eau, après l'avoir séparé de la liqueur alcoolique ; on précipite complètement la solution par l'acide phosphotungstique ; on filtre ; on ajoute de l'eau de baryte à la liqueur filtrée pour précipiter l'excès de celui-ci ; on enlève l'excès de baryte par l'acide carbonique, on évapore et on ajoute de l'alcool, qui précipite une substance floconneuse blanche. Celle-ci est recueillie sur un filtre, redissoute dans l'eau, reprécipitée par l'alcool, etc. ; après trois ou quatre séries d'opérations de ce genre, elle est bien pure. Séchée à froid, elle forme une masse blanche, très friable. On peut la faire recristalliser en la redissolvant dans un peu d'eau, ajoutant de l'alcool de telle sorte que le mélange tienne 91 0/0 d'alcool en volumes. Une partie de la substance se précipite ; on filtre, et la liqueur dépose, au bout de quelques semaines, des croûtes cristallines dures et brillantes, qu'on peut faire recristalliser dans l'alcool faible. Une fois qu'on a des cristaux, on peut s'en servir pour faire cesser la sursaturation des sirops et amorcer leur cristallisation.

Les auteurs appellent la nouvelle substance *stachyose ;* sa saveur est très faiblement sucrée. Elle est très soluble dans l'eau en donnant des solutions fortement dextrogyres. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, sauf après modification par les acides. Avec l'acide azotique, elle fournit de l'acide mucique ; avec l'acide chlorhydrique étendu et la phloroglucine, elle ne donne pas de coloration rouge. Avec la résorcine et l'acide chlorhydrique concentré, coloration rouge et précipité par refroidissement. La matière en solution aqueuse ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb, mais bien par l'acétate ammoniacal ; les solutions alcooliques concentrées précipitent par l'acétate. On n'a pas non plus de précipités, même à chaud, par la baryte ou la strontiane. Les cristaux de stachyose renferment de l'eau de cristallisation, qui finit par s'en aller dans le vide sec ; chauffés à 103-104°, ils s'effleurissent rapidement en perdant cette eau ; à 110°, la substance s'altère en se boursouflant et en jaunissant.

L'analyse conduit à l'une des formules $C^{18}H^{32}O^{16} + 3H^2O$ ou $C^{36}H^{62}O^{31} + 7H^2O$.

Le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = + 146°,7$ à $148°,8$.

La forme cristalline, déterminée par M. C. Schall, dérive d'un prisme anorthique avec les paramètres suivants : $\alpha = 88°41',5$ ; $\beta = 92°32',5$ ; $\gamma = 153°43',5$ ; $a : b = 0,7848 : 1$. La base $p$ est prédominante, et le contour de celle-ci est limité par $g^1$, $^{17}g$, $m$, $t$.

*Interversion du stachyose.* — Les acides minéraux modifient rapidement le stachyose, en même temps que le pouvoir rotatoire diminue fortement, soit, après inversion $[\alpha]_D = + 75°$. On a pu s'assurer directement qu'il se fait alors du galactose. On a mesuré aussi la quantité d'acide mucique engendrée par l'oxydation du stachyose au moyen de l'acide azotique ; elle est sensiblement la même que lorsqu'on est parti d'un égal poids de lactose. Le stachyose paraît donc formé aux dépens de molécules égales de galactose et d'un glucose non encore déterminé. Il ressemble assez à la lactosine de M. A. Meyer (*D. ch. G.*, t. **17**, p. 685 ; *Bull.*, 2e s., t. **48**, p. 620), mais s'en distingue par plusieurs caractères, notamment par son pouvoir rotatoire plus faible. L. B.

**Sur quelques principes azotés extraits des tubercules de Stachys tuberifera ; A. DE PLANTA** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1699). — En outre du nouvel hydrate de carbone, le stachyose, décrit plus haut, les tubercules de *Stachys tuberifera* renferment de la glutamine, de la tyrosine et une base organique précipitable par l'acide phosphotungstique. La glutamine se précipite du jus par le nitrate mercurique, suivant la méthode de E. Schulze et E. Bosshard (*D. ch. G.,* t. **16**, p. 312), en entraînant une certaine quantité de tyrosine qui peut être extraite par l'ammoniaque et qu'on reprécipite par l'acide chlorhydrique. La glutamine a été caractérisée à l'état de glutaminate cuivrique, et aussi par le glutamate de baryum qu'elle fournit avec la baryte, et encore à l'état de chlorhydrate d'acide glutamique. Quant à la base précipitable par l'acide phosphotungstique, elle ressemble fort à la bétaïne, donne comme elle un chloraurate cristallisé peu soluble, mais moins riche en or. L. B.

**Sur la fermentation alcoolique du sucre interverti ; U. GAYON** et **E. DUBOURG** (*C. R.*, t. **110**, p. 865). — On sait que lorsqu'on suit au polarimètre la fermentation alcoolique du sucre, avec les levures usuelles, on constate que la rotation gauche initiale du liquide augmente d'abord, passe par un maximum et décroît progressivement jusqu'à zéro. C'est que le dextrose est détruit en plus grande quantité que le lévulose.

Il existe d'autres espèces de levures qui, au contraire, font fermenter le lévulose plus vite que le glucose. La rotation initiale diminue rapidement, devient nulle, change de signe, atteint un maximum à droite, puis décroît et devient nulle, sans passer à gauche.

Ces levures sont beaucoup plus influencées par les variations de température et de constitution de milieu. Dans certains cas, le lévulose peut disparaître en entier avant que le glucose ne commence à fermenter.

Ces propriétés des différentes levures expliquent certaines anomalies qu'on rencontre dans le pouvoir rotatoire des boissons fermentées et dans l'analyse des sucres bruts et des mélasses.

P. A.

**Sur les produits d'inversion du mélitriose; C. SCHEIBLER et H. MITTELMEIER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1678). — Le mélitriose $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$ (mélitose de Berthelot, raffinose des auteurs) appartient, comme l'un des auteurs l'a montré antérieurement (t. **48**, p. 136 et mémoires précédents), à la classe des *trioses*, et doit se scinder, par inversion, en trois *monoses*. La formation d'acide mucique, lorsqu'on oxyde ce sucre par l'acide azotique, observée par Berthelot, faisait prévoir que l'un des produits d'inversion serait le galactose. C'est ce qu'ont démontré les recherches de Tollens, qui a reconnu en outre la présence d'acide saccharique dans les produits d'oxydation du mélitriose; ce fait prouve qu'un des produits d'inversion doit être le dextrose; de plus ce chimiste a obtenu, en épuisant le produit de l'inversion par l'alcool absolu et l'éther, un sirop lévogyre présentant toutes les propriétés du lévulose. Les auteurs eux-mêmes ont vérifié ce dernier fait et ont caractérisé le lévulose par son osazone, identique avec la phénylglucosazone de Fischer. L'action des acides transforme donc le mélitriose $C^{18}H^{32}O^{16}$, par fixation de $2H^2O$, en trois sucres $C^6H^{12}O^6$, galactose, dextrose et lévulose. Mais on peut se demander si la réaction ne donne pas lieu à la formation d'un disaccharide intermédiaire, suivant l'équation :

$$C^{18}H^{32}O^{16} + H^2O = C^{12}H^{22}O^{11} + C^6H^{12}O^6,$$

le premier effet de l'inversion étant de détacher de la molécule de mélitriose le sucre dont l'affinité est la moins forte. Cette hypothèse est rendue probable par ce fait, observé par un des auteurs (*loc. cit.*) et par Rischbiet et Tollens, que si on laisse le mélitriose en contact, à la température ordinaire, avec de l'acide sulfurique très étendu, son pouvoir rotatoire, $[\alpha]_D = 104°$, diminue peu à peu jusqu'à ce qu'il soit devenu la moitié de ce qu'il était primitivement; si l'on chauffe ensuite au bain-marie, en employant de l'acide plus concentré, le pouvoir rotatoire devient le cinquième de ce qu'il était. On constate aussi que si l'on traite, pendant une heure, à 80°, 1 gramme de mélitriose par $0^{cc},6$ d'acide sulfurique, de densité 1,059, en amenant le volume total à 10 centimètres cubes, et si, après avoir neutralisé par le carbonate de baryum et filtré, on prépare les osazones, on obtient deux osazones, l'une insoluble à chaud, l'autre soluble, et qui se dépose de la liqueur filtrée chaude, sous la forme d'un volumineux précipité floconneux.

La première de ces osazones est la phénylglucosazone, fusible à 204° ; la deuxième osazone, préparée en plus grande quantité en partant de 20 grammes de mélitriose, et purifiée par trois cristallisations dans l'eau chaude, répond à la formule $C^{24}H^{32}Az^{4}O^{9}$. L'osazone insoluble correspond au lévulose séparé de la molécule du mélitriose, car l'alcool éthéré enlève au produit de l'inversion un sirop lévogyre et le disaccharide, qui reste après cet épuisement, ne fournit plus trace d'osazone insoluble.

Quel est ce disaccharide, qui doit être formé par la combinaison du dextrose et du galactose? On pourrait croire, à priori, qu'on doit avoir affaire au lactose. Il est facile de voir qu'il ne peut en être ainsi, car le produit d'inversion du mélitriose, mélange du disaccharide et de lévulose, a un pouvoir rotatoire de 50° environ, et on sait que le pouvoir rotatoire du lactose est de 52°,6; il est donc impossible qu'un mélange de 2 parties de ce disaccharide contre 1 partie de lévulose, ait le même pouvoir rotatoire que le lactose, si ce disaccharide est le lactose. De plus, l'osazone de ce nouveau sucre diffère sensiblement de celle du lactose; sa forme cristalline est différente; son point de fusion est situé à 176-178°, la lactosazone fondant à 200°. L'existence de ce nouveau sucre ne paraît donc pas douteuse, bien que les auteurs n'aient pas encore pu l'obtenir à l'état de pureté suffisante; ils lui réservent le nom de *mélibiose.*

D'après ce qui vient d'être dit, on voit que l'inversion du mélitriose n'est complète qu'autant que le produit de la réaction ne fournit plus d'osazone soluble dans l'eau chaude. Ce terme est très difficile à atteindre. Voici comment on y arrive. On chauffe pendant six heures et demie, au bain-marie, à 100°, 1 gramme de mélitriose avec 1$^{cc}$,5 d'acide sulfurique, de densité 1,056, le tout étant amené à 10 centimètres cubes. On filtre après avoir traité par le carbonate de baryum, et on chauffe pendant deux heures au bain-marie avec de l'acétate de phénylhydrazine. On laisse refroidir, on filtre et on lave le précipité à l'eau froide. Puis on le remet en suspension dans l'eau et on chauffe au bain-marie; la liqueur, filtrée à chaud, ne donne plus par refroidissement qu'un faible précipité, formé par la petite portion des osazones du galactose, du lévulose et du dextrose qui a pu rester en solution à chaud; le microscope n'y révèle pas la présence des groupes d'aiguilles très fines de mélibiosazone.

Les auteurs se proposent d'appliquer la réaction de la phénylhydrazine à l'étude pratique de la présence du mélitriose dans le sucre de betterave; ils rechercheront aussi à quel moment ce sucre apparaît dans la betterave, dans laquelle il est très probablement présent avant tout travail industriel. A. FB.

**Sur le mélitriose et le mélibiose; C. SCHEIBLER et H. MITTELMEIER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3118). — D'après un travail de Tollens, paru entre la publication du présent mémoire et celle du précédent (*Zeitschr. des Vereines fur Rubenzucker-Industrie*, 1889, p. 894), il faudrait renoncer à remplacer le nom de raffinose par celui de mélitose ou mélitriose, le mélitose étant une combinaison de raffinose et d'eucalyne (cf. Berthelot, *C. R.*, t. **108**, p. 533). Les auteurs montrent que le raffinose et le mélitose de Berthelot sont identiques.

Le mélitose extrait par M. Berthelot, en 1855, de la manne d'eucalyptus, a été décrit à cette époque par ce savant comme un sucre très voisin du saccharose, ne se colorant pas quand on le fait bouillir avec de la baryte, ne réduisant la liqueur de Fehling qu'après avoir été traité par les acides; il ne dégagerait par la fermentation que la moitié de l'acide carbonique que dégage le même poids de dextrose, en laissant comme résidu un sucre amorphe, l'eucalyne, dont le poids s'élève à la moitié du poids de mélitose employé, qui se colore par la baryte et réduit la liqueur de Fehling. Des propriétés analogues ont été décrites depuis (*C. R.*, t. **108**, p. 533) pour un sucre extrait de la graine de cotonnier; cette graine abandonne à l'alcool une portion cristallisable présentant toutes les propriétés du mélitose de la manne d'eucalyptus. Mais les cristaux doivent être séchés avec précaution entre des doubles de papier, car ils seraient décomposés lorsqu'on les lave à l'alcool ou à l'eau. Le mélitose serait, d'après ce second mémoire, une combinaison instable de raffinose et d'eucalyne. Ces nouvelles données, qui laissent difficilement admettre que le mélitose supporte l'ébullition avec la baryte, sont d'ailleurs en contradiction avec l'affirmation d'identité entre le sucre de la graine de cotonnier et celui de la manne d'eucalyptus.

Les auteurs ont préparé du mélitose avec de la graine de cotonnier, et ont obtenu un sucre qui n'est pas altéré par la baryte et qui ne réduit pas la liqueur de Fehling; il conserve ces propriétés après cristallisation dans l'alcool sans donner d'eucalyne. Par fermentation, il laisse bien comme résidu un sucre amorphe, même lorsqu'il a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Ces faits permettent donc d'admettre l'identité du mélitose et du raffinose.

L'étude antérieurement faite de l'action de l'acide sulfurique étendu sur le mélitriose permet d'expliquer les particularités de sa fermentation. L'invertine, élaborée dans la levure, agit comme l'acide sulfurique étendu : elle sépare d'abord du lévulose qui fermente, et il reste du mélibiose difficilement inversible, qui ne peut fermenter directement. Lorsque la solution d'invertine est très concentrée et qu'on la fait agir pendant trente-six heures, à la température de 40°, on arrive à scinder le mélitriose en trois monoses. L'eucalyne ne serait donc autre que le mélibiose du mémoire précédent, ce que les auteurs ont vérifié par comparaison directe des propriétés des deux corps. Les récents mémoires de Berthelot et Loiseau (*C. R.*, t. 109, p. 548 et 614) sur la fermentation du raffinose n'apportent point à la question de fait nouveau, puisque, d'une part, le sucre appelé eucalyne était connu depuis longtemps et que, d'autre part, les auteurs avaient signalé depuis quatre mois déjà l'existence du mélibiose.

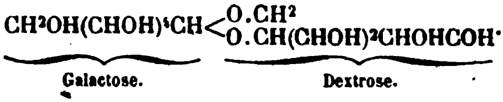
Pour obtenir sans perte appréciable une solution presque pure de mélibiose, il suffit de faire fermenter le mélitriose avec la levure de bière. Si l'on réduit cette solution à la température ordinaire par l'amalgame de sodium, en ayant soin de maintenir toujours la liqueur neutre par addition d'acide sulfurique, on obtient un corps, qui ne réduit plus la liqueur de Fehling, que les auteurs appellent *mélibiotite*, et qui doit être considéré comme formé par la combinaison d'une mannite et d'un glucose, avec perte d'une molécule d'eau : il résulterait du mélibiose d'après l'équation :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^{2} = C^{12}H^{24}O^{11}.$$

Par inversion au moyen de l'acide sulfurique étendu, la liqueur devient fortement réductrice, la mélibiotite étant scindée en ses deux composants, un glucose et une mannite :

$$C^{12}H^{24}O^{11} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{6}H^{14}O^{6}.$$

Si l'on neutralise exactement le produit de la réduction du mélibiose par l'amalgame de sodium, qu'on concentre la liqueur et qu'on précipite le sulfate de sodium par l'alcool, on obtient une solution alcoolique de mélibiotite qui, par l'évaporation de l'alcool, fournit ce corps à l'état de sirop jaunâtre. L'inversion de ce corps par l'acide sulfurique étendu ne fournit comme glucose que du galactose, comme le prouve la préparation de l'osazone. Ce fait prouve que le groupe aldéhydique, qui se transforme par réduction en groupe alcoolique, appartient dans le mélibiose au dextrose et non au galactose; le lévulose est le groupe attaché le moins fortement à la molécule du mélitriose, le galactose le plus fortement, et le mélibiose se rapproche encore par ce point du lactose, et aurait une constitution exprimée par la formule :



$$\underbrace{CH^2OH(CHOH)^4CH}_{\text{Galactose.}}\!<\!\begin{array}{l}O.CH^2\\ \underbrace{O.CH(CHOH)^2CHOHCOH}_{\text{Dextrose.}}\end{array}$$

A. FB.

**Sur le galactose et le dextrose pentacétylés; E. ERWIG et W. KŒNIGS** (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2207). — Lorsqu'on fait bouillir le dextrose avec de l'anhydride acétique et une trace de chlorure de zinc, on obtient un pentacétyldextrose bien cristallisé, fusible à 111-112° (3e *sér.*, t. 2, p. 12). On obtient de même, avec le galactose, un pentacétylgalactose cristallisé, différent de celui que Fudakowsky a obtenu en 1878; ce chimiste, en chauffant pendant 24 heures à 160° le galactose avec 6 à 8 fois son poids d'anhydride acétique, a obtenu une masse gommeuse, fusible vers 66-67°.

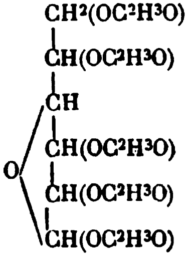
Les auteurs chauffent doucement 20 grammes de galactose avec 10 grammes d'acétate de sodium fondu et 100 centimètres cubes d'anhydride acétique; on achève la réaction qui commence tumultueusement en faisant bouillir pendant 10 minutes. Puis on évapore au bain-marie en ajoutant de l'alcool pour chasser l'acide et l'anhydride acétique. On épuise le résidu à l'eau chaude, on dissout ce qui reste dans l'alcool absolu chaud et on traite au noir animal. On obtient ainsi des cristaux incolores, fusibles à 142°, répondant à la formule $C^{16}H^{22}O^{11}$.

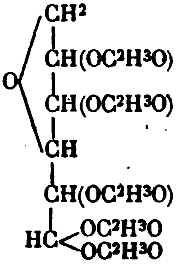
La saponification de ce corps régénère le galactose. Le pentacétylgalactose est très peu soluble dans l'alcool froid, le sulfure de carbone et la ligroïne chauds, très soluble dans le chloroforme, la benzine, l'acide acétique, l'éther acétique ; sa solution chloroformique est dextrogyre. En le chauffant avec précaution on peut en distiller de petites quantités sans décomposition; il en est de même du pentacétyldextrose. (Suivent des données cristallographiques.)

On obtient également le pentacétylgalactose en faisant bouillir le galactose avec un excès d'anhydride acétique, sans acétate de sodium; si l'on ajoute du chlorure de zinc, on obtient un produit incristallisable, qui se forme également lorsqu'on fait bouillir le pentacétylgalactose avec de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc.

Le dextrose et le galactose pentacétylés ont les mêmes caractères chimiques. Ils réduisent la liqueur de Fehling. L'acide sulfurique étendu régénère à l'ébullition le sucre primitif; l'ébullition avec l'eau est sans action. Les deux corps sont sans action sur la fuchsine en solution dans l'acide sulfureux, comme le dextrose et le galactose. Les auteurs n'ont pu obtenir de combinaison ni avec la phénylhydrazine, ni avec l'hydroxylamine; il ne se produit qu'une saponification partielle des deux composés. Le perchlorure de phosphore n'agit pas sur les deux dérivés acétylés en solution chloroformique; il en est de même du brome, même en présence d'acide acétique. Le dichromate de potassium et l'acide acétique oxydent complètement les deux corps, en dégageant de l'acide carbonique; il en est de même du permanganate de potassium.

Il faut conclure de ces faits que le pentacétyldextrose et le pentacétylgalactose ne renferment pas de groupe aldéhydique. Peut-être faut-il voir là un argument de plus en faveur de l'hypothèse de la constitution lactonique du dextrose et du galactose; les deux dérivés pentacétylés auraient alors une constitution exprimée par l'une des deux formules suivantes :





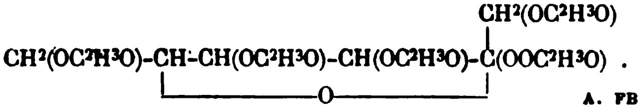
A. FB.

**Note sur le pentacétyllévulose; E. ERWIG et W. KŒNIGS** (*D. ch. G.*, t. 22, p. 672). — Les auteurs ont constaté que le pentacétyllévulose est aussi indifférent vis-à-vis de la phénylhydrazine que les dérivés pentacétylés du dextrose et du galactose (*voir le mémoire précédent*), ce qui permet de douter que le lévulose renferme le groupe acétonique qu'on s'accorde à y admettre.

On dissout à chaud 3 grammes de lévulose cristallisé dans 3 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable; on ajoute cette solution par petites portions à la solution presque bouillante de $0^{gr},1$ à $0^{gr},2$ de chlorure de zinc dans 9 centimètres cubes d'anhydride acétique. On fait bouillir pendant cinq minutes, on laisse refroidir, on ajoute de l'eau, on neutralise presque complètement par le carbonate de sodium et on agite avec de l'éther. On agite la solution éthérée avec du carbonate de sodium et de l'eau, on chasse l'éther et on fait bouillir le résidu pendant dix minutes avec de l'alcool absolu. On chasse l'alcool au bain-marie, on dissout le résidu dans l'éther, on agite la solution éthérée avec un excès de carbonate de sodium et on la lave à l'eau. Après l'avoir traitée au noir animal, on la sèche sur le chlorure de calcium. Par évaporation de l'éther, on obtient une résine presque incolore et inodore, qui répond à la formule $C^6H^7(OC^2H^3O)^5O$.

Le pentacétyllévulose est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique, peu soluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone. Il se dissout dans l'eau chaude, mais subit à l'ébullition une saponification partielle. Il réduit la liqueur de Fehling; sa solution chloroformique est *dextrogyre*. Il est complètement brûlé par le bichromate de potassium en solution acétique.

Comme il a été dit plus haut, le pentacétyllévulose ne fournit pas d'hydrazone. Les auteurs en concluent que ce dérivé doit avoir la formule de constitution suivante :



$$CH^2(OC^2H^3O)\text{-}\underbrace{CH\text{-}CH(OC^2H^3O)\text{-}CH(OC^2H^3O)\text{-}\overset{\overset{CH^2(OC^2H^3O)}{|}}{C}}_{O}(OOC^2H^3O)\ .$$

A. FB.

**Oxydation du rhamnose (isodulcite) par l'acide azotique; W. WILL** et **C. PETERS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1697). — Après avoir étudié les produits d'oxydation du rhamnose par le brome (**3**e sér., t. **1**, p. 381), les auteurs ont fait agir l'acide azotique sur ce corps. On fait digérer pendant deux jours, à 50°, 20 grammes de rhamnose avec 40 grammes d'acide azotique de densité 1,2. On étend la liqueur et on la neutralise par un excès de craie; on fait bouillir pendant une demi-heure et on filtre; par le refroidissement, il se dépose un sel de calcium qu'on achève de précipiter par l'alcool. Ce sel, séché et pulvérisé, est bouilli avec la quantité correspondante de carbonate de potassium et de l'eau; la liqueur filtrée est décolorée au noir animal et concentrée. On obtient un sirop qui devient solide quand on l'additionne d'une petite quantité d'alcool; par cristallisation dans l'eau, on obtient des lamelles brillantes, qui répondent à la formule $C^5H^6O^7K^2$, du *trihydroxyglutarate de potassium*: les propriétés optiques et cristallographiques de ce sel sont identiques à celles du corps préparé en partant de l'arabinose. Les auteurs ont également préparé et analysé les sels de calcium, de baryum, de plomb et d'argent.

L'acide libre se prépare en traitant le sel de potassium par l'acide sulfurique, en concentrant la liqueur et l'épuisant par l'alcool. On obtient un sirop, qui cristallise au bout de quelques semaines en lames fusibles à 118-120°, répondant à la formule $C^5H^8O^7$ de l'acide *trihydroxyglutarique.*

En employant des acides azotiques de différentes concentrations, les auteurs sont arrivés aux mêmes résultats sans obtenir d'acide ayant la composition $C^6H^{10}O^9$, indiquée par **Malin** (*Lieb. Ann.*, t. **145**, p. 197).

La formation d'acide trihydroxyglutarique par oxydation du rhamnose conduit à admettre pour ce corps la formule

$$CH^3.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COH$$

et à le considérer comme le méthylarabinose.

Les auteurs terminent en fournissant des données sur les propriétés cristallographiques de la lactone $C^6H^{15}O^5$, qu'ils ont décrite antérieurement (*loc. cit.*), propriétés qui la différencient nettement de la métasaccharine de Kiliani, avec laquelle elle présente d'ailleurs la plus grande ressemblance. A. FB.

**Oxydation du maltose; E. FISCHER** et **J. MEYER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1941). — De même que le sucre de lait, oxydé par le brome, est transformé en acide lactobionique, $C^{12}H^{22}O^{12}$, de même, par une réaction analogue, le maltose est transformé en un acide isomérique, l'*acide maltobionique*, que l'hydrolyse scinde en dextrose et acide gluconique.

Le maltose, dissous dans 7 fois son poids d'eau, est traité à la température ordinaire par son poids de brome. Au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures, on chasse l'excès de brome par un courant d'air énergique; on traite par le carbonate d'argent, puis par l'hydrogène sulfuré. On décolore la solution au noir animal, on l'évapore au tiers, dans le vide, à 100°, et on précipite l'acide maltobionique par l'acétate basique de plomb. On traite ensuite le sel de plomb, lavé et mis en suspension dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré. En concentrant la liqueur filtrée, on obtient un sirop qu'on dissout dans l'alcool chaud à plusieurs reprises, en précipitant chaque fois la solution par l'éther.

L'acide maltobionique est un sirop presque incolore, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther; il ne réduit pas la liqueur de Fehling. Ses sels sont solubles dans l'eau et difficilement cristallisables.

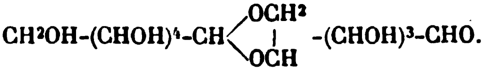
Lorsqu'on chauffe au bain-marie l'acide maltobionique avec

5 fois son poids d'acide sulfurique à 5 0/0, il se scinde complètement au bout d'une heure en dextrose et acide gluconique. Pour mettre ces deux corps en évidence, il suffit de traiter le produit de la réaction par le carbonate de baryum, de concentrer la liqueur filtrée et d'y ajouter de l'alcool absolu, qui dissout le dextrose et précipite le gluconate de baryum; en répétant plusieurs fois l'opération, on arrive à une séparation complète. L'acide gluconique est caractérisé par son sel de calcium, le dextrose par son osazone aussi bien que par sa forme cristalline et son pouvoir rotatoire.

Cette décomposition de l'acide maltobionique est exprimée par l'équation :

$$C^{12}H^{22}O^{12} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^7.$$

Ces faits rendent très probable, pour le maltose, la formule de constitution déjà attribuée au lactose :



$$CH^2OH\text{-}(CHOH)^4\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}OCH^2\\ |\\ OCH\end{matrix}\right.\text{-}(CHOH)^3\text{-}CHO.$$

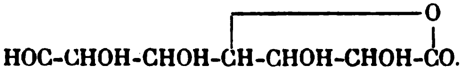
La seule combinaison connue jusqu'ici qui se rapproche des acides maltobionique et lactobionique est l'acide arabique, que les acides étendus scindent en arabinose et en acide arabonique ou en un acide très voisin. A. FB.

**Sur un nouveau corps analogue à l'acide glycuronique, l'acide aldéhydegalactonique; H. KILIANI** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1385). — Lorsqu'on oxyde l'acide galactose-carbonique par l'acide azotique étendu, on obtient comme produit principal de la réaction l'acide carboxygalactonique (3e sér., t. **2**, p. 716). Si, au lieu d'exposer immédiatement le liquide obtenu, on l'abandonne à lui-même en présence de chaux vive, il laisse déposer de grands prismes incolores qui, purifiés par cristallisation dans trois fois leur poids d'eau chaude, commencent à fondre en jaunissant à 190°, et se décomposent à 205-206°. Ce corps répond à la formule $C^7H^{10}O^7$; sa solution est neutre; on doit le considérer comme un dérivé de la lactone galactose-carbonique, formé suivant l'équation :

$$C^7H^{12}O^7 + O = C^7H^{10}O^7 + H^2O.$$

Il réduit fortement la liqueur de Fehling; sa solution aqueuse concentrée fournit, au bout de quelques minutes, avec l'acétate de phénylhydrazine, une hydrazone jaunâtre peu soluble, répondant à la formule $C^{13}H^{16}Az^2O^6$, dont la réaction est neutre et qui fond en se décomposant à 166°.

Traité à froid par l'eau de brome, ce corps se transforme en acide carboxygalactonique, fusible à 171°, et fournissant des sels de potassium et de cadium caractéristiques. Un acide acétonique resterait inattaqué dans les mêmes conditions ou serait décomposé en acides moins riches en carbone. On a donc affaire ici à un corps analogue à l'anhydride glycuronique, à la *lactone de l'acide aldéhydogalactonique*



$$\mathrm{HOC{-}CHOH{-}CHOH{-}\overset{\ulcorner\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!O}{CH}{-}CHOH{-}CHOH{-}CO.}$$

La formation d'un semblable acide aldéhydique permet d'espérer qu'on arrivera facilement à préparer un grand nombre de corps analogues. A. FB.

**Composition chimique des enveloppes cellulaires végétales; E. SCHULZE** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1192). — L'auteur a annoncé antérieurement (t. **48**, p. 280) que les graines de lupin jaune renferment un hydrate de carbone insoluble dans l'eau, qu'il a appelé *paragalactine* (ou paragalactane de Tollens), qui fournit du galactose quand on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu. Cet hydrate de carbone, que l'oxydation, au moyen de l'acide azotique, transforme en acide mucique, est très répandu dans le règne végétal, et surtout dans les graines; il a été retrouvé dans les graines de soja, de pois, de haricot, de café, de datte, etc., et dans de jeunes plants de luzerne et de trèfle. La méthode employée consiste à débarrasser la substance à étudier de graisse, en la traitant par l'éther après l'avoir réduite en petits fragments; puis on la traite à froid par la potasse très étendue, on la lave à l'eau et, si elle renferme de l'amidon, on saccharifie celui-ci par l'extrait de malt. Le résidu de ces opérations est mis à bouillir pendant une heure avec de l'acide sulfurique à 5 0/0, et la liqueur filtrée, étendue d'eau, est encore maintenue en ébullition pendant quelques heures. Après traitement au carbonate de baryum, on concentre au bain-marie et on épuise à chaud par l'alcool. La liqueur alcoolique a fourni dans tous les cas un sucre donnant de l'acide mucique par oxydation.

La présence d'autres hydrates de carbone a pu être constatée dans quelques cas; on a obtenu en particulier un sucre présentant les propriétés du séminose de Reiss (mannose) et un hydrate de carbone fournissant par hydrolyse de l'arabinose et des corps voisins.

Tous ces hydrates de carbone appartiennent bien aux enveloppes cellulaires épaissies de l'endosperme ou des cotylédons, car ces enveloppes ne donnent la réaction bleue du chloro-iodure de zinc, et ne sont solubles dans l'oxyde de cuivre ammoniacal qu'après l'ébullition avec les acides étendus. Il suit de là que les enveloppes cellulaires, qui étaient considérées jusqu'ici comme formées de cellulose, renferment en outre des hydrates de carbone qui se distinguent de la cellulose par la facilité avec laquelle ils sont transformés en sucres par les acides, la cellulose ne fournissant d'ailleurs qu'un seul sucre, le dextrose. A. FB.

**Sur l'acide hydrazobenzine disulfonique; H. LIMPRICHT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1052). — L'auteur a décrit autrefois (*Bull.* (2), t. **22**, p. 27), sous le nom d'acide hydrazobenzine-disulfonique, un composé qui était en réalité un acide benzidine-disulfonique, résultant de la transformation isomérique de l'acide hydrazoïque sous l'influence des acides minéraux :

$$C^6H^4(SO^3H)AzH-AzH.C^6H^4(SO^3H) = (SO^3H)(AzH^2)C^6H^3-C^6H^3(AzH^2)(SO^3H).$$

Il s'est efforcé d'obtenir le véritable acide hydrazoïque, et, après quelques essais, s'est arrêté au procédé suivant :

Une solution aqueuse de m.-azobenzinedisulfonate de potassium fournit par le sous-acétate de plomb un précipité cristallin rouge, constituant un sel basique. Ce sel, purifié par quelques lavages à l'eau bouillante, est mis en suspension dans l'eau chaude et traité à chaud par l'hydrogène sulfuré. On obtient ainsi une solution incolore qui fournit par évaporation un résidu cristallin formé d'un mélange d'acides m.-amidobenzine-sulfonique, benzine-disulfonique et hydrazobenzine-disulfonique ; ce dernier acide est le plus soluble dans l'eau; en reprenant le mélange par de l'eau froide, on obtient une solution d'acide hydrazobenzine-disulfonique à peu près pur.

L'acide hydrazobenzine-disulfonique forme de fines aiguilles blanches très solubles dans l'eau ; chauffé, il se charbonne sans fondre. Il réduit à froid la solution ammoniacale d'argent, ainsi que la liqueur de Fehling. Les acides minéraux le convertissent immédiatement en acide benzidine-disulfonique ; la concentration de ses solutions alcalines fournit de l'acide azobenzine-disulfonique.

Le *sel de baryum* $C^{12}H^{10}Az^2S^2O^6Ba.2H^2O$ peut être préparé en réduisant à chaud par la poudre de zinc et la baryte l'acide m.-nitrobenzine-sulfonique. Il forme des croûtes cristallines blanches ou jaunâtres, formées de lamelles microscopiques, insolubles dans l'alcool, lentement solubles dans l'eau. Il réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling.

Le *sel de potassium* $C^{12}H^{10}Az^2S^2O^6K^2,H^2O$ s'obtient par double décomposition au moyen du précédent; c'est une masse cristalline jaune, présentant des propriétés réductrices énergiques. AD. F.

**Sur les dérivés isomériques de l'éthylbenzine; L. SEMPOTOWSKI** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2662). — Pour préparer l'éthylbenzine, l'auteur mélange 1 partie de bromure d'éthyle avec 1,5 partie de benzine et ajoute peu à peu du chlorure d'aluminium (15 0/0). Au bout de quelques jours, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, on traite par l'eau, on sèche sur le chlorure de calcium et on soumet le produit à la distillation fractionnée, en recueillant ce qui passe à 133-135°.

*Acide p.-éthylbenzine-sulfonique* $C^6H^4.C^2H^5_{(1)}.SO^3H_{(4)}$. — On chauffe de l'éthylbenzine à l'ébullition et on l'additionne, en agitant fortement, de son volume d'acide sulfurique concentré. En ajoutant peu à peu à la solution une petite quantité d'eau glacée, on obtient une masse cristalline formée d'aiguilles très solubles dans l'eau.

Le sel de *baryum*, qui renferme 1 molécule d'eau, cristallise en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau chaude; le sel de *calcium* est plus soluble dans l'eau à froid qu'à chaud; le sel de *cuivre* renferme $4,5H^2O$; il est très soluble dans l'eau, et se décompose au-dessus de 170°; le sel de *cadmium* renferme $7H^2O$; le sel de *potassium* renferme $0,5H^2O$, et se décompose au-dessus de 150°.

En broyant ce sel de potassium sec avec du perchlorure de phosphore, on obtient un chlorure à l'état de masse huileuse que l'ammoniaque concentrée transforme en *sulfamide*,

$$C^6H^4.C^2H^5_{(1)}.SO^2AzH^2_{(4)}.$$

Ce corps cristallise dans l'alcool étendu en prismes incolores, fusibles à 109°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau.

La cristallisation fractionnée du sel de baryum, la transformation des différents sels obtenus en sel de potassium et en sulfamide montre que la réaction indiquée plus haut ne fournit qu'un seul acide sulfonique. La fusion du sel de potassium avec cinq fois son poids de potasse caustique fournit une masse à laquelle l'éther enlève, après acidification au moyen de l'acide chlorhydrique, de l'éthylphénol et un acide soluble dans le carbonate d'ammonium. L'acide séparé du sel d'ammonium présente les propriétés et le point de fusion (210°) de l'acide paroxybenzoïque.

*p.-Ethylphénol* $C^6H^4.C^2H^5_{(1)}.OH_{(4)}$. — L'éthylphénol obtenu en fondant le p.-éthylbenzinesulfonate de potassium avec de la potasse est solide et cristallise en longues aiguilles incolores, déliquescentes, fusibles à 45-46°, bouillant à 213-214°; il est miscible à l'alcool et à l'éther en toutes proportions, très peu soluble dans l'eau; sa solution aqueuse se colore en gris violacé par le chlorure ferrique; elle donne avec l'eau de brome un précipité blanc-jaunâtre.

*Acide p.-éthylphénol-m.-sulfonique* $C^6H^3.C^2H^5_{(1)}.SO^3H_{(3)}.OH_{(4)}$. — On obtient cet acide en dissolvant, soit à froid, soit à chaud, le p.-éthylphénol dans son volume d'acide sulfurique concentré. C'est un sirop rougeâtre, très soluble dans l'eau. Le sel de *baryum* cristallise en belles lames hexagonales incolores, qui sont très solubles dans l'eau chaude, et se décomposent à 120°. Il donne avec l'acétate neutre de plomb un précipité soluble dans l'acide acétique, et, par ébullition avec la baryte, un sel basique insoluble. Le sel de *potassium* est plus stable et très soluble dans l'eau, ainsi que le sel de *calcium*.

En fondant le sel de potassium avec la potasse, on obtient un acide qui cristallise en fines aiguilles, très solubles dans l'eau chaude, fusibles à 197-198°, présentant toutes les propriétés de l'acide protocatéchique.

*M.-p.-dioxy-éthylbenzine* $C^6H^3.C^2H^5_{(1)}.OH_{(3)}.OH_{(4)}$. — En distillant le produit de la fusion avec la potasse, du p.-éthylphénol-m.-sulfonate de potassium, on obtient deux fractions dont la plus considérable bout à 240°, la plus faible à 295°, et qui ne se solidifient pas à —20°. La seconde fraction est très soluble dans l'eau; c'est un liquide rougeâtre se colorant en vert par le chlorure ferrique; la coloration vire au rouge par addition de carbonate de sodium. La présence de la m.-p.-dioxéthylbenzine dans cette fraction est prouvée par la production d'acide protocatéchique par oxydation.

La portion bouillant à 240° est peu soluble dans l'eau, et sa solution donne lieu aux mêmes réactions colorées que l'autre fraction; elle semble formée d'un mélange de p.-éthylphénol et de m.-p.-dioxyéthylphénol; son oxydation fournit de l'acide paroxybenzoïque et de l'acide protocatéchique.

*Acides brométhylbenzine-sulfoniques.* — On commence par bromer l'éthylbenzine, en ajoutant peu à peu à l'obscurité 1,5 p. de brome au mélange refroidi de 1 partie d'éthylbenzine et 1 partie d'iode. On lave le produit de la réaction à la soude étendue et à l'eau, on le distille dans un courant de vapeur et on fractionne. La brométhylbenzine bout à 198-204°; c'est un liquide très réfringent, doué d'une odeur d'anis. Le produit ainsi obtenu est un mélange de p.-brométhylbenzine et d'o.-brométhylbenzine; il fournit, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, de l'acide bromodracylique, fusible à 248°, et de l'acide o.-bromobenzoïque fusible à 147°. On obtient en outre, en même temps que les deux brométhylbenzines, une petite quantité d'une huile bouillant à 250°, qui est probablement un mélange de dibrométhylbenzines.

Pour séparer les deux brométhylbenzines, il suffit de chauffer le mélange à l'ébullition et d'y introduire peu à peu une fois et demie son volume d'acide sulfurique fumant; en traitant ensuite par l'eau glacée, on obtient un mélange d'acides sulfoniques, qu'on sépare en passant par les sels de baryum et les soumettant à la cristallisation fractionnée. On obtient ainsi les sels correspondant à deux acides différents.

*O.-brométhylbenzine-m.-sulfonate de baryum*

$$(C^6H^3.C^2H^5_{(1)}.Br_{(2)}.SO^3_{(3\text{ ou }5)})^2Ba + 3H^2O.$$

Il est très peu soluble dans l'eau froide et cristallise en grandes lames incolores; il perd son eau de cristallisation à 160°; il se produit en moins grande quantité que son isomère.

Le sel de *potassium* cristallise en lamelles très solubles dans l'eau, renfermant $0,5H^2O$, qu'il perd à 140°.

La *sulfamide* correspondante cristallise dans l'alcool étendu en prismes fusibles à 104-105°.

*O.-brométhylbenzine* $C^6H^4.C^2H^5_{(1)}.Br_{(2)}$. — On chauffe le sel de potassium qui vient d'être décrit pendant quatre heures à 200°, en tubes scellés, avec de l'acide chlorhydrique concentré. L'o.-brométhylbenzine est une huile très réfrigente, bouillant à 200°.

*p.-Brométhylbenzine-o.-sulfonate de baryum*

$$(C^6H^3.C^2H^5_{(1)}.Br_{(4)}.SO^3_{(2)})^2Ba + 4H^2O.$$

Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau que son isomère *et se forme en quantité beaucoup plus considérable.* Il cristallise en groupes d'aiguilles. Il perd son eau de cristallisation à 160°.

Le sel de *potassium* correspondant renferme $H^2O$, qu'il perd à 140°; il cristallise en lamelles très solubles.

La *sulfamide* cristallise en grandes lames, fusibles à 123-124°.

*p.-Brométhylbenzine* $C^6H^3.C^2H^5_{(1)}.Br_{(4)}$. — On l'obtient par le même procédé que son isomère ; c'est une huile très réfringente, qui bout à 204°. L'action du brome sur le p.-éthylbenzine-sulfonate de baryum conduit au même corps.

La constitution des deux acides sulfoniques, dont les dérivés viennent d'être décrits, est fondée sur les faits suivants. On traite les sels d'ammonium par l'ammoniaque concentrée et un excès de poudre de zinc. Au bout de quelques semaines, on évapore à sec, on reprend par l'eau chaude, on filtre, on concentre et on fait bouillir avec de la baryte ; on précipite l'excès de baryte par l'acide carbonique, on purifie le sel de baryum obtenu par plusieurs cristallisations et on le transforme en sel de potassium. On obtient ainsi, en partant du brométhylbenzine-sulfonate de baryum peu soluble, un sel débarrassé de brome, que la fusion avec la potasse transforme en sel de l'acide m.-oxybenzoïque, fusible à 200° ; le sel primitif a donc bien la constitution qui lui a été attribuée plus haut.

Avec le sel le plus soluble on n'obtient que de l'acide salicylique, en lui faisant subir les mêmes traitements.

*o.-Ethylbenzine-sulfonate de baryum*

$$(C^6H^4.C^2H^5_{(1)}.SO^3_{(2)})^2Ba + H^2O.$$

Ce sel, préparé comme il vient d'être dit, cristallise en lamelles plus solubles que le sel para, qui perdent leur eau à 160°.

Le sel de *cadmium* cristallise en magnifiques aiguilles, très solubles dans l'eau.

Le sel de *potassium* est très soluble.

La *sulfamide* correspondante cristallise en lamelles fusibles à 199-200°.

*o.-Ethylphénol* $C^6H^4.C^2H^5_{(1)}.OH_{(2)}$. — On obtient ce corps soit en fondant l'o-éthylbenzine-sulfonate de potassium avec de la potasse, soit en passant par le dérivé diazoïque de l'o.-amidoéthylbenzine.

Par la première méthode, on obtient un liquide incolore, très réfringent, bouillant à 209-210°, peu soluble dans l'eau, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther, donnant une solution alcoolique légèrement colorée en vert, fournissant avec le brome un volumineux précipité jaunâtre.

Pour mettre en œuvre la deuxième méthode, on transforme l'éthylbenzine en dérivé nitré en faisant agir sur elle, à froid, un mélange de deux volumes d'acide azotique fumant et de un volume d'acide ordinaire ; on obtient ainsi un mélange d'o.-nitro-éthylbenzine et de p.-nitro-éthylbenzine, qu'on distille. On traite la portion bouillant à 225-245°, par l'étain et l'acide chlorhydrique. En distillant l'amido-éthylbenzine formée, on obtient une fraction bouillant à 209-215°, qu'on acidifie par l'acide sulfurique étendu et qu'on traite par le nitrite de potassium, en refroidissant fortement; on chauffe ensuite légèrement, et on distille le produit brun de la réaction dans un courant de vapeur d'eau. On dissout le phénol dans le carbonate d'ammonium étendu, et on épuise la solution au moyen de l'éther. L'o.-éthylphénol ainsi obtenu est identique avec celui qu'on obtient par la première méthode. Fondu avec de la potasse, il donne de l'acide salicylique.

*o.-Ethylphénol-m.-sulfonate de baryum*

$$[C^6H^3.C^2H^5_{(1)}.OH_{(2)}.SO^3_{(5)}]^2Ba.$$

En faisant digérer l'o.-éthylphénol au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient un acide sulfonique dont le sel de baryum cristallise en lamelles microscopiques; il se distingue du p.-éthylphénol-m.-sulfonate de baryum en ce qu'il ne donne pas de précipité lorsqu'on le fait bouillir avec de la baryte. Le sel de potassium correspondant cristallise mal. Fondu avec de la potasse, ce sel de potassium fournit deux acides, l'un soluble dans le chloroforme, fusible à 155°, qui n'est autre que l'acide salicylique; l'autre insoluble dans le chloroforme, cristallisant dans l'eau chaude en prismes fusibles à 196°, acide oxysalicylique (hydroquinone-carbonique).

*m.-Ethylbenzine-sulfonate de baryum*

$$(C^6H^4.C^2H^5_{(1)}.SO^3_{(3)})^2Ba + 2H^2O.$$

Ce sel, obtenu en traitant l'o.-brométhylbenzine-m.-sulfonate d'ammonium par l'ammoniaque et le zinc, pour lui enlever le brome, puis par la baryte, comme il a été dit plus haut, est très soluble dans l'eau, ainsi que le sel de *potassium*.

La *sulfamide* correspondante fond à 85-86°.

*m.-Ethylphénol* $C^6H^4.C^2H^5_{(1)}.OH_{(3)}$. — Ce corps, obtenu en fondant le m.-éthylbenzine-sulfonate de potassium avec de la potasse, est un liquide bouillant à 202-204°. Fondu avec de la potasse, il fournit l'acide m.-oxybenzoïque. Il a les mêmes propriétés que ses isomères.

*m.-Ethylphénol-sulfonate de baryum.* — Obtenu en neutralisant par le carbonate de baryum le produit de l'action de l'acide sulfurique concentré sur le m.-éthylphénol; il est assez soluble dans l'eau; il ne donne pas de précipité quand on le fait bouillir avec de la baryte.

On peut facilement séparer les trois éthylphénols en traitant leur mélange au bain-marie par l'acide sulfurique concentré ; on prépare les sels de baryum des acides sulfoniques formés, et on fait bouillir le mélange avec de la baryte ; le p.-éthylphénol-m.-sulfonate basique de baryum se précipite, tandis que les sels correspondant à l'o.-éthylphénol et au m.-éthylphénol restent en solution. A. FB.

**Sur les acides sulfoniques de la propylbenzine normale ; AD. CLAUS et O. WELZEL** [*Journ. prakt. Chem.* (2), t. **41**, p. 152-158]. — La propylbenzine normale fournit toujours par sulfonation un mélange des deux acides ortho et para (désignés encore sous les dénominations d'acides α et β). Si l'on opère à 0°, l'acide para ne se forme qu'en très faible quantité; si l'on opère au bain-marie, on peut en obtenir jusqu'à 10 0/0 du mélange. La séparation des deux acides peut s'effectuer à l'état de sels barytiques; il est plus aisé d'employer les sels de nickel; le sel de l'acide ortho cristallise en belles lamelles rhombiques brillantes d'un vert clair; le sel de l'acide para ne cristallise pas et s'obtient par évaporation de sa solution sous la forme d'une masse verdâtre pulvérulente.

L'*acide propylbenzine-o-sulfonique* $C^6H^4(C^3H^7)_{(1)}(SO^3H)_{(2)} + H^2O$ est une masse cristalline incolore, déliquescente, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Le *sel de nickel*, décrit plus haut, a pour formule $(C^9H^{11}SO^3)^2Ni + H^2O$.

Le *chlorure* est une huile très soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme.

L'*amide* $C^9H^{11}SO^2.AzH^2$ cristallise en aiguilles incolores ou en lamelles nacrées, à peine solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, fusibles à 104,5-105°.

Oxydé par le permanganate de potassium, l'acide propylbenzine-sulfonique est entièrement transformé en eau, acide carbonique et acide sulfurique.

Traité par le brome, il donne un mélange de deux dérivés bromés, et d'*o.-bromopropylbenzine*, liquide huileux, jaune, bouillant vers 222° et volatil avec la vapeur d'eau, que l'oxydation par l'acide nitrique transforme en acide o.-bromobenzoïque.

L'*acide propylbenzine-p.-sulfonique* cristallise en aiguilles déliquescentes. L'*amide* $C^9H^{11}SO^2.AzH^2$ forme des aiguilles ou des lamelles nacrées, fusibles à 109-110°, solubles dans l'eau bouillante, l'éther, l'alcool, le chloroforme.

Le brome en présence de l'eau transforme cet acide en *p.-bro-*

*mopropylbenzine*, huile cristallisable, bouillant à 220°, volatile avec la vapeur d'eau et se transformant par oxydation en acide p.-bromobenzoïque, et en acide *propylbenzine-o.-bromo-p.-sulfonique* $C^6H^3(C^3H^7)_{(1)}(Br)_{(2)}(SO^3H)_{(4)}$. AD. F.

**Sur les acides benzylsucciniques et leurs homologues; C.-A. BISCHOFF** et **N. MINTZ** (*D. ch.* G., t. **23**, p. 653-656). — *Ether benzyléthényltricarbonique*

$$C^7H^7\text{-}C(CO^2C^2H^5)^2\text{-}CH^2(CO^2C^2H^5).$$

(Par le chlorure de benzyle et l'éther éthényltricarbonique sodé). Point d'ébullition 336°,3; $d = 1,1079$; $n = 1,4844$; D = 35,7.

La saponification par la potasse alcoolique le convertit en acide benzyléthényltricarbonique, fusible avec décomposition à 168°,5, et transformation en acide benzylsuccinique fusible à 161°.

Ce dernier est peu soluble dans l'eau froide, dans l'éther et dans la ligroïne, soluble dans l'acétone. L'anhydride correspondant fond à 99°.

*Éther benzylpropényltricarbonique*

$$C^7H^7\text{-}C(CO^2C^2H^5)^2\text{-}CH(CO^2C^2H^5)\text{-}CH^3.$$

(Par le chlorure de benzyle et le sodopropényltricarbonate d'éthyle). Point d'ébullition 337°,8; $d = 1,1003$; $n = 1,4850$; D = 35,6.

La saponification par la potasse alcoolique fournit un mélange d'acides benzylméthylsuccinique et benzylméthyléthényltricarbonique. Soumis à la distillation dans le vide, ce mélange donne de l'anhydride benzylméthylsuccinique fusible à 110°; l'acide régénéré de cet anhydride fond à 135°.

*Ether benzylbutényltricarbonique*

$$C^7H^7\text{-}C(CO^2C^2H^5)^2\text{-}CH(CO^2C^2H^5)\text{-}C^2H^5.$$

(Par le chlorure de benzyle et le sodobutényltricarbonate d'éthyle). Point d'ébullition 336°,1; $d = 1,0899$; $n = 1,4867$; D = 35.

La saponification par la potasse alcoolique donne de l'acide parabenzyléthylsuccinique symétrique et fusible à 157°,5, et de l'acide mésobenzyléthylsuccinique symétrique, fusible à 123°,5.

*Ether benzylisobutényltricarbonique*

$$C^7H^7\text{-}C(CO^2C^2H^5)^2\text{-}C(CO^2C^2H^5)(CH^3)^2.$$

(Par le chlorure de benzyle et l'éther isobutényltricarbonique sodé). Point d'ébullition, 336°,6; $d = 1,0950$; $n = 1,4831$; D = 35,3.

La saponification par la potasse alcoolique fournit de l'acide benzyldiméthyléthényltricarbonique, fusible à 178° ; une petite quantité d'un acide benzyldiméthylsuccinique, fusible à 153-155°, enfin un mélange de deux acides benzylisobuténytricarboniques fusibles à 115-120° et à 120-132°, donnant par la distillation dans le vide un anhydride, qui régénère, par dissolution dans la potasse, un acide fusible à 125-128°.

**Synthèse de l'acide phénylpyruvique; E. ERLENMEYER** jeune (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1483). Lorsqu'on fait agir l'oxalate d'éthyle, en présence de sodium ou d'éthylate de sodium, sur le phénylacétonitrile ou le cyanure de benzyle, on obtient la combinaison sodée du phénylcyanopyruvate d'éthyle; les acides séparent cet éther à l'état de lamelles fusibles à 129-130°, dont la solution alcoolique est colorée en vert par le chlorure ferrique.

Cet éther est soluble à froid dans les alcalis fixes et dans les carbonates alcalins en excès; les acides le précipitent de sa solution. Si on abandonne la solution à elle-même, ou si on la chauffe, il s'en sépare une huile, dont l'odeur rappelle celle du cyanure de benzyle, qui est soluble dans l'éther et qui fournit, quand on la traite par l'éthylate de sodium, et l'aldéhyde benzoïque, le nitrile phénylcinnamique fusible à 86°. La solution alcaline dont cette huile s'est séparée ne précipite plus par les acides, et renferme de l'acide oxalique.

Mis en suspension dans 10 fois son poids d'acide sulfurique et chauffé à l'ébullition, le phénylcyanopyruvate d'éthyle fond, puis se dissout, en dégageant de l'acide carbonique. Par le refroidissement, il se dépose de belles lamelles hexagonales d'acide phénylpyruvique, fusible à 153-155°. La solution alcoolique de ce corps est colorée en vert par le chlorure ferrique. L'hydrazone fond en se décomposant à 161°.

L'auteur exprime la formation de l'éther phénylcyanopyruvique par les équations suivantes :

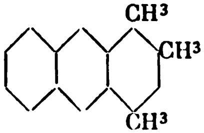
$$C^6H^5.CH^2.CAz + C^2O^4(C^2H^5)^2 + C^2H^5ONa = C^6H^5\text{-}C(CAz){=}C(ONa)\text{-}CO^2C^2H^5.$$

$$C^6H^5\text{-}C(CAz){=}C(ONa)\text{-}CO^2C^2H^5 + HCl = NaCl + C^6H^5.CH(CAz).CO.CO^2C^2H^5.$$

L'acide sulfurique, agissant sur cet éther, sépare le groupe CAz à l'état d'acide carbonique et d'ammoniaque; en même temps l'éther restant est saponifié, et on obtient l'acide phénylpyruvique.

L'auteur espère avoir obtenu l'éther quinolinepyruvique en remplaçant l'oxalate d'éthyle par la quinaldine dans cette réaction; l'α-picoline donne lieu à une réaction analogue, et conduit probablement à l'éther pyridine-pyruvique. A. FB.

**Recherches sur les homologues de l'anthracène et de l'anthraquinone; K. ELBS** [*Journ. f. prakt. Ch.*, (2), t. **41**, p. 121]. — (1.2.4)-*Triméthylanthracène*

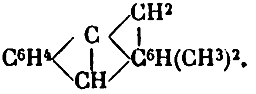


— On le prépare en distillant un mélange intime d'acide pseudocumoyl-o.-benzoïque avec le double de son poids de poudre de zinc; les rendements sont mauvais. Il se présente en lamelles blanches, à fluorescence bleue, fusibles à 244°.

Le *picrate* se présente en aiguilles d'un rouge brun, fusibles à 145° ; il se décompose au contact de l'alcool.

(1.2.4)-*Triméthylanthraquinone* $C^{14}H^5(CH^3)O^2$. — Ce composé prend naissance lorsqu'on oxyde l'hydrocarbure précédent au moyen d'une solution acétique d'acide chromique. On le prépare en dissolvant à chaud de l'acide pseudo cumoyl-o.-benzoïque dans de l'acide sulfurique concentré, et ajoutant de l'anhydride phosphorique à cette solution, maintenue à 70-80°; on élève ensuite la température à 115-120°, puis on laisse refroidir et on précipite par l'eau. On purifie par dissolution dans le xylène et précipitation par l'alcool. Longues aiguilles jaunes, fusibles à 162-163°, sublimables, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther, la benzine, le xylène.

(1.2.4)-*Triméthylanthracylène*



$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{c} C \\ | \\ CH \end{array}\right.\!\!\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ \end{array}\!\!\left\rangle C^6H(CH^3)^2.\right.$$

— C'est le produit de la réduction de l'anthraquinone précédente au moyen de la poudre de zinc et de l'ammoniaque; il cristallise en lamelles incolores, fusibles à 54° et présentant l'aspect de la naphtaline.

Le *picrate* $C^{17}H^{14}.C^6H^3O(AzO^2)^3$ forme des aiguilles d'un rouge foncé, fusibles à 134°, qui se détruisent assez rapidement lorsqu'on les abandonne à l'air.

Ce carbure fournit un dérivé dibromé $C^{17}H^{12}Br^2$, qui cristallise dans le sulfure de carbone en grands prismes jaunes, fusibles avec décomposition à 105°.

*Acide anthraquinone*-(1.2.4)-*tricarbonique* $C^{14}H^5O^2(CO^2H)^3$. — On l'obtient en oxydant par l'acide nitrique dilué la (1.2.4)-triméthylanthraquinone, à la température de 200-230°. Il cristallise dans l'alcool en mamelons jaunâtres, presque insolubles dans l'eau, inaltérables à 320°.

Le *sel d'ammonium* forme des croûtes cristallines rougeâtres; il se dissocie pendant l'évaporation de ses solutions.

Le *sel monosodique* $C^{14}H^5O^2(CO^2H)^2(CO^2Na) + 3H^2O$ cristallise en lamelles d'un jaune clair, solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel disodique* $C^{14}H^5O^2(CO^2H)(CO^2Na)^2 + 2H^2O$ cristallise en lamelles d'un jaune rougeâtre; il est plus soluble que le précédent.

Le *sel trisodique* forme des croûtes rouges, confusément cristallines, très solubles dans l'eau.

Le *sel neutre de calcium* cristallise en lamelles roses, très solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert clair, très peu soluble dans l'eau, soluble en bleu dans l'ammoniaque.

Le *sel de plomb* est un précipité pulvérulent jaune, à peine soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent* $C^{14}H^5O^2(CO^2Ag)^3$ est un précipité rouge pulvérulent, très soluble dans l'ammoniaque.

L'*éther triéthylique* $C^{14}H^5O^2(CO^2C^2H^5)^3$ cristallise en lamelles brillantes, jaunes, fusibles à 125°.

*Acide anthracène-*(1.2.4)*-tricarbonique* $C^{14}H^7(CO^2H)^3$. — On l'obtient en réduisant l'acide précédent par la poudre de zinc et l'ammoniaque; l'acide chlorhydrique le précipite de la solution alcaline sous la forme de flocons jaunes, volumineux, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther de pétrole. Chauffé au-dessus de 260°, ce corps fournit un sublimé rouge, qui paraît être un anhydride.

Les sels alcalins sont très solubles dans l'eau et incristallisables.

Le *sel d'argent* $C^{14}H^7(CO^2Ag)^3$ est un précipité jaune-verdâtre, presque insoluble dans l'eau.

*Nitro-*(1.2.4)*-triméthylanthraquinone* I. — On dissout 5 grammes de triméthylanthraquinone dans 100 grammes d'acide sulfurique concentré, et on ajoute peu à peu 2^gr^,2 de nitrate de potassium; au bout de quelques heures, on précipite par l'eau. Poudre rouge fusible avec décomposition à 195-200°, insoluble dans l'éther, l'alcool, la ligroïne, peu soluble dans l'acide acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acétone, très soluble à chaud dans la benzine et dans le xylène.

*Acide nitro-anthraquinone-*(1.2.4)*-tricarbonique* I

$C^{14}H^{4}O^{2}(AzO^{2})(CO^{2}H)^{3}$.

— On l'obtient par oxydation du composé précédent en opérant comme pour l'acide anthraquinonetricarbonique. Masse cristalline, grenue, jaunâtre, fusible avec décomposition à 308-310°, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide acétique, la benzine.

Le *sel neutre d'ammonium* est incristallisable.

Le *sel monosodique* $C^{14}H^{4}O^{2}(AzO^{2})(CO^{2}H)^{2}(CO^{2}Na)$ forme des croûtes cristallines brillantes, d'un jaune rougeâtre, très solubles dans l'eau.

Le *sel disodique* $C^{14}H^{4}O^{2}(AzO^{2})(CO^{2}H)(CO^{2}Na)^{2}$ ressemble au précédent; sa couleur est rouge-pourpre.

Le *sel trisodique* est incristallisable; sa solution est rouge sang.

Les *sels neutres de calcium,* de *strontium* et de *baryum* sont des masses jaunes, nettement cristallines, assez solubles dans l'eau chaude.

Les *sels de nickel* et de *cobalt* sont solubles dans l'eau.

Le *sel de plomb* est un précipité jaune, insoluble.

Le *sel neutre de cuivre* $[C^{14}H^{4}O^{2}(AzO^{2})(CO^{2})^{3}]^{2}Cu^{3} + 12H^{2}O$ cristallise en petites aiguilles vertes, très solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'ammoniaque en vert-émeraude.

Le *sel neutre d'argent* $C^{14}H^{4}O^{2}(AzO^{2})(CO^{2}Ag)^{3}$ est un précipité orangé, très peu soluble dans l'eau.

*Acide amido-anthraquinone-*(1.2.4)*-tricarbonique* I

$C^{14}H^{4}O^{2}(AzH^{2})(CO^{2}H)^{3}$.

— On dissout l'acide nitré dans la potasse, et on ajoute à la solution du chlorure stanneux; la liqueur, d'abord rouge clair, passe au vert, puis au rouge-cerise; on précipite alors par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une poudre bleu foncé constituant un chlorostannate; on dissout cette combinaison dans l'alcool et on la traite par l'hydrogène sulfuré. On obtient finalement l'acide amidé en petites lamelles rouge foncé, fusibles à 210°, très solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

*Nitro-*(1.2.4)*-triméthylanthraquinone* II. — On dissout 5 grammes de triméthylanthraquinone dans 100 centimètres cubes d'acide acétique ($d = 1{,}52$) refroidi à 0°; au bout de 6 heures, on précipite par l'eau. On obtient ainsi un précipité rouge clair, presque insoluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, soluble dans l'acide acétique, la benzine, le xylène; le corps commence à se décomposer vers 180°.

*Acide nitro-anthraquinone-*(1.2.4)*-tricarbonique* II

$C^{14}H^4O^2(AzO^2)(CO^2H)^3$.

— On le prépare par oxydation du corps précédent, en opérant comme pour l'acide anthraquinone-tricarbonique. C'est une poudre cristalline jaune-rougeâtre, fusible avec décomposition entre 360 et 370°; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *sel monosodique* $C^{14}H^4O^2(AzO^2)(CO^2H)^2(CO^2Na)$ forme des croûtes cristallines brillantes, rougeâtres, très solubles dans l'eau.

Le *sel disodique* $C^{14}H^4O^2(AzO^2)(CO^2H)(CO^2Na)^2$ est très soluble dans l'eau.

Il en est de même du *sel trisodique*, tous deux forment des croûtes cristallines d'un rouge foncé.

Les *sels de calcium*, de *strontium* et de *baryum* se présentent en lamelles rouges, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de nickel* est en lamelles rouge-brun.

Le *sel de plomb* est un précipité jaune, insoluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre* $[C^{14}H^4O^2(AzO^2)(CO^2)^3]^2Cu^3 + 12H^2O$ cristallise en aiguilles rouges, peu solubles dans l'eau chaude, solubles en rouge dans l'ammoniaque.

Le *sel d'argent* $C^{14}H^4O^2(AzO^2)(CO^2Ag)^3$ est un précipité rouge, peu soluble dans l'eau; il noircit peu à peu à la lumière.

*Acide amido-anthraquinone-*(1.2.4)*-tricarbonique* II

$C^{14}H^4O^2(AzH^2)(CO^2H)^3$.

— On le prépare comme son isomère décrit plus haut. Il cristallise dans l'alcool faible en lamelles d'un rouge foncé, fusibles à 255°, solubles en jaune dans l'acide chlorhydrique et en rouge dans la potasse.

*Amido-triméthylanthraquinone* II $(C^{14}H^4O^2(AzH^2)(CH^3)^3$. — On l'obtient en réduisant une solution acétique bouillante de nitrotriméthylanthraquinone II par l'étain et quelques gouttes d'acide chlorhydrique; la solution, d'abord jaune, passe au rouge foncé; à ce moment, on précipite par l'eau. Masse cristalline rouge, fusible à 154-155°, sublimable, insoluble dans la ligroïne, à peine soluble dans l'eau et dans l'éther, assez soluble dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine.

*Dinitrotriméthylanthraquinone-*(1.2.4). — C'est le produit obtenu par l'action de l'acide nitrique ($d = 1,54$) à 0° sur la triméthylanthraquinone. Ce corps est insoluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, assez soluble dans l'acide acétique bouillant, la benzine, le xylène; il forme une poudre d'un vert foncé, qui fond en se décomposant à 240-260°.

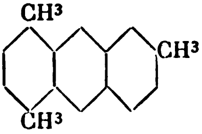
*Acide dinitro-anthraquinone*-(1.2.4)-*tricarbonique*

$$C^{14}H^3O^2(AzO^2)^2(CO^2H)^3.$$

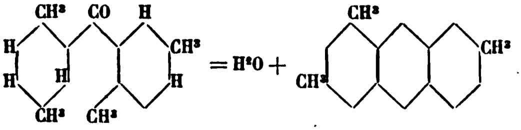
— On le prépare en oxydant le composé précédent; il forme des cristaux jaunes, fusibles avec décomposition à 340-360°, assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique.

Le *sel d'argent* $C^{14}H^3O^2(AzO^2)^2(CO^2Ag)^3$ est une poudre cristalline d'un rouge pourpre, à peine soluble dans l'eau; il noircit à la lumière et se décompose vers 110°.

(2.5.8)-*Triméthylanthracène* (1)



— Cet hydrocarbure prend naissance dans la déshydratation de la di-p.-xylylcétone; les rendements sont 20-25 0/0 de la théorie :



Lamelles incolores, à fluorescence bleu-verdâtre, volatiles au-dessous de 100° et fusibles sans décomposition à 227°; assez solubles dans l'alcool chaud, la benzine et l'éther.

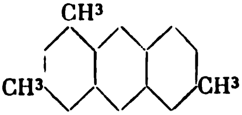
(2.5.8)-*Trimétylanthraquinone* $C^{14}H^5O^2(CH^3)^3$. — On oxyde le le carbure précédent par une solution acétique d'acide chromique, à la température du bain-marie. Aiguilles jaunes, fusibles à 184°, facilement sublimables, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'acide acétique.

Oxydé par un excès d'acide chromique en solution acétique, ce corps s'attaque difficilement et fournit un mélange d'acides di- et tricarbonique, difficiles à séparer l'un de l'autre. La solution ammoniacale neutre de ce mélange d'acides, soumise à la précipitation fractionnée par le nitrate d'argent, a donné un précipité cristallin rouge, ayant pour composition $C^{14}H^5O^2(CH^3)(CO^2Ag)^2$.

---

(1) Nous employons ici le numérotage adopté par le Congrès international de Chimie au mois d'août 1889. L'auteur du mémoire se sert des chiffres 1, 4, $2_{(1)}$.

(3.6.8)-*Triméthylanthracène*



On l'obtient par la déshydratation de la di-m.-xylylcétone. Ce carbure fond à 220°; il est peu soluble dans l'alcool et dans la ligroïne, assez soluble dans l'éther, l'acide acétique, le sulfure de carbone, la benzine, l'acétone.

Traité en solution sulfocarbonique par 2 molécules de brome, il donne un *dérivé dibromé*, qui cristallise en lamelles jaunes fusibles à 142°, et auquel l'auteur attribue la structure

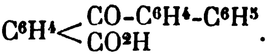
$$C^{14}H^5Br^2_{(9.10)}(CH^3)^3_{(3.6.8)}.$$

(3.6.8)-*Triméthylanthraquinone* $C^{14}H^5O^2(CH^3)^3$. — On l'obtient en traitant le triméthylanthracène correspondant par la quantité calculée d'acide chromique à la température du bain-marie. Aiguilles jaunes, fusibles à 190°, sublimables, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'acide acétique.

*Acide anthraquinone* (3.6.8)-*tricarbonique* $(C^{14}H^5O^2(CO^2H)^3$.— On chauffe le triméthylanthracène avec 30 fois son poids d'acide nitrique (d = 1,1), d'abord pendant dix heures à 180°, puis pendant dix heures à 210-220°. Poudre cristalline, fusible au-dessus de 300°, peu soluble dans la plupart des réactifs neutres.

Le *sel d'ammonium* cristallise en petites lamelles, rouge clair, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum* $[C^{14}H^5O^2(CO^2)^3]^2Ba^3$ est un précipité cristallin rouge-cerise, peu soluble dans l'eau.

*Acide phénylbenzoyl-o-benzoïque*  $C^6H^4<\begin{matrix}CO\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^5\\CO^2H\end{matrix}$. — On chauffe à 90-100° un mélange de biphényle et d'anhydride phtalique en présence de chlorure d'aluminium et d'éther de pétrole; le produit de la réaction est lavé dans un courant de vapeur d'eau, puis dissous dans la soude, et la solution alcaline soumise à la précipitation fractionnée par l'acide chlorhydrique ; on achève la purification par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique. Aiguilles jaunâtres, peu solubles dans la ligroïne, un peu plus solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la benzine, fusibles à 225°.

Le *sel d'ammonium* se dissocie par l'évaporation de ses solutions.

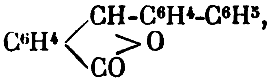
Le *sel de nickel* $(C^{20}H^{13}O^3)^2Ni$ est un précipité floconneux vert clair.

Le *sel de cuivre* $(C^{20}H^{13}O^3)^2Cu$ est un précipité floconneux bleu clair, soluble en bleu dans l'ammoniaque.

Le *sel de plomb* $(C^{20}H^{13}O^3)^2Pb$ forme des flocons brunâtres, insolubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* $C^{20}H^{13}O^3Ag$ est en flocons bleus, qui brunissent rapidement à la lumière.

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide phénylbenzoyl-o-benzoïque ne donne pas de dérivé phénylanthracénique ; il se convertit en un *acide sulfonique*, masse cristalline blanche, très soluble dans l'eau ; le *sel de baryum* $C^{20}H^{12}O^3.SO^3Ba + 2H^2O$ se présente en croûtes cristallines très solubles dans l'eau.

Réduit en solution alcoolique par le zinc et l'acide chlorhydrique, l'acide phénylbenzoyl-o-benzoïque se convertit en *anhydride phénylbenzyl-o-benzoïque*  $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^5,\\ \quad >O\\ CO\end{matrix}\right.$ grains cristallins incolores, fusibles à 204°, sublimables sans altération, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, insolubles dans les acides et dans les alcalis dilués.

Si l'on emploie comme réducteur le mélange d'ammoniaque et de poudre de zinc, c'est l'acide phénylbenzylbenzoïque

$$C^6H^4{<}\begin{matrix}CH^2C^6H^4C^6H^5\\ CO^2H\end{matrix}$$

qui prend naissance. Ce dernier forme des cristaux en chouxfleurs, fusibles à 184-185°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, presque insolubles dans l'eau. Le *sel d'argent* $C^{20}H^{15}O^2Ag$ est un précipité floconneux blanc, qui s'altère rapidement à la lumière. AD. F.

**Recherches sur les analogies qui existent entre les acides acétoniques et les acides sulfone-carboniques ; A. RÖSSING** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **41**, p. 369-396]. —L'acide phénylsulfonacétique $C^6H^5.SO^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, chauffé avec les alcalis, se dédouble en méthylphénylsulfone et acide carbonique ; ses éthers subissent le même dédoublement. Si l'on emploie l'acide chlorhydrique pour effectuer cette réaction, il faut chauffer en tube scellé à 190°.

L'éther phénylsulfonacétique donne, on le sait, un dérivé sodé dans le groupe méthylène. L'auteur n'est pas parvenu à effectuer la substitution de l'atome de sodium de ce dérivé par un radical acide, ni même (contrairement aux résultats obtenus par MM. Michael et Comey [*Bull.* (2), t. **42**, p. 378] par un radical alcoolique; il a employé sans résultat : le chlorure phénylsulfonique, le chlorure d'acétyle, le monochloracétate d'éthyle, le chlorocarbonate d'éthyle.

L'iode réagit sur le phénylsulfone-sodacétate d'éthyle pour fournir la phényl-iodométhylsulfone (décrite par MM. Michaël et Palmer [*Bull.* (2), t. **45**, p. 277], suivant l'équation

$$C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}CHNa\text{-}CO^2C^2H^5 + H^2O + I^2 = NaI + C^2H^6O + CO^2 + C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}CH^2I.$$

L'action de l'acétylchloracétate d'éthyle sur le phénylsulfinate de sodium a donné naissance au phénylsulfonacétate d'éthyle, suivant l'équation

$$C^6H^5\text{-}SO^2Na + CH^3\text{-}CO\text{-}CHCl\text{-}CO^2C^2H^5 + H^2O = NaCl + CH^3\text{-}CO^2H + C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5.$$

L'acétyldichloracétate d'éthyle en réagissant sur le phénylsulfinate de sodium n'a pas donné de résultats bien nets.

Le phénylsulfinate de sodium, soumis à l'action du bromo- et du dibromosuccinate de sodium, a conduit : avec le premier de ces corps, à l'acide fumarique, avec régénération d'acide phénylsulfinique ; et avec le second, à l'éthylène-diphénylsulfone

$$2C^6H^5\text{-}SO^2Na + CO^2Na\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CO^2Na = 2NaBr + 2CO^3NaH + C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}SO^2\text{-}C^6H^5.$$

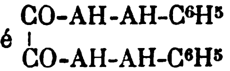
Le chloroxalate d'éthyle, en réagissant sur le phénylsulfinate de sodium, a donné : du phényldisulfoxyde, de l'acide carbonique, de l'oxalate d'éthyle et du phénylsulfonoxalate d'éthyle

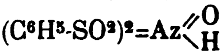
$$C^6H^5\text{-}SO^2Na + Cl\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5 = NaCl + C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5,$$

$$2C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5 = 2CO^2 + \begin{array}{l} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + (C^6H^5)^2S^2O^2.$$

On chauffe au bain d'huile en présence de benzine tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, on laisse refroidir et on filtre : le dépôt est formé de chlorure de sodium et de phényldisulfoxyde. La liqueur benzénique est évaporée et le résidu lavé au carbonate de sodium. Celui-ci dissout des traces d'acide phénylsulfinique et d'acide oxalique. L'huile insoluble dans le carbonate de sodium renferme du phénylsulfonoxalate d'éthyle; en effet, traitée par l'ammoniaque, elle donne de l'acide carbonique, de l'oxamide et du disulfure de phényle :

$$2C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5 + 2AzH^3 = 2CO^2 + \begin{array}{l} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array} + 2C^2H^6O + O^2 + (C^6H^5)^2S^2.$$

Avec l'hydroxylamine, elle donne les mêmes produits; enfin avec la phénylhydrazine, elle donne : 1° de longues aiguilles fusibles à 156-157°, solubles dans l'éther et dans la benzine, insolubles dans l'eau et ayant pour composition $C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}AzH.C^6H^5$; et 2° des lamelles fusibles à 275°, identiques avec le composé  $\begin{array}{l}CO\text{-}AH\text{-}AH\text{-}C^6H^5\\ |\\ CO\text{-}AH\text{-}AH\text{-}C^6H^5\end{array}$ obtenu par Fischer au moyen de la phénylhydrazine et de l'oxalate d'éthyle.

Le phénylsulfonacétate de sodium, traité en solution aqueuse par un courant d'acide azoteux ($Az^2O^3 + AzO^3H$) donne un dégagement d'acide carbonique et un dépôt cristallin ; après purification par lavage à l'eau et par cristallisation dans l'alcool, on obtient des lamelles jaunes fusibles à 98-99°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau, que l'auteur appelle *nitrosodiphénylsulfone*, et auxquelles il attribue la constitution  $(C^6H^5\text{-}SO^2)^2{=}Az\begin{array}{l}{/\!\!/}O\\ \diagdown H\end{array}$. Traité par l'amalgame de sodium, ce composé donne de l'eau, de l'ammoniaque et de l'acide phénylsulfinique, ou, si l'hydrogénation est poussée plus loin, du thiophénol.

L'acide sulfonacétique, en solution acétique, chauffé pendant quelques instants avec de l'acide nitrique fumant, donne un dégagement d'acide carbonique : en précipitant par l'eau et en faisant cristalliser dans l'alcool le dépôt ainsi produit, on obtient des aiguilles blanches, vitreuses, fusibles à 156-157°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud, la benzine, l'éther, et constituant la *phénylnitrososulfone* $C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}AzO$. Traité par l'amalgame de sodium, ce corps donne de l'azotite et du phénylsulfinate de sodium :

$$C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}AzO + H^2 + 2NaOH = H^2O + AzO^2Na + C^6H^5\text{-}SO^2Na.$$

AD. F.

**Recherches sur l'amméline ; A. SMOLKA** et **A. FRIEDREICH** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 42-61). — Les auteurs ont réalisé deux nouvelles synthèses de l'amméline : 1° en chauffant à 190° un mélange de dicyanodiamide et d'uréthane

$$CAz\text{-}AzH\text{-}C(AzH)\text{-}AzH^2 + C^2H^5O\text{-}CO\text{-}AzH^2 = C^2H^6O + C^3H^5AzO^5;$$

2° en chauffant à 190° un mélange de biguanide et d'uréthane

$$AzH^2\text{-}C(AzH)\text{-}AzH\text{-}C(AzH)\text{-}AzH^2 + C^2H^5O\text{-}CO\text{-}AzH^2 = C^2H^6O + C^3H^5Az^5O + AzH^3.$$

Une partie d'amméline se dissout dans 4677 parties d'eau à 23° et dans 1260 parties d'eau bouillante. Elle se dissout à chaud dans les acides sulfurique, chromique, oxalique, formique et acétique, en donnant des sels instables; elle se dissout également dans l'ammoniaque bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement à l'état cristallisé; elle ne se combine pas avec ce réactif, non plus qu'avec l'eau ni avec l'acide sulfhydrique. Elle ne fournit pas de dérivé acétylé ni de dérivé benzoylé.

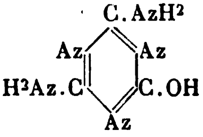
Le *sulfate d'amméline* $(C^3H^5Az^5O)^2SO^4H^2.H^2O$ est une poudre blanche, formée d'aiguilles microscopiques; il se dissocie par l'eau bouillante.

Le *chromate* $(C^3H^5Az^5O)^2CrO^4H^2.2H^2O$ est une poudre jaune, formée d'aiguilles microscopiques très peu solubles dans l'eau.

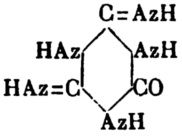
L'*oxalate* $(C^3H^5Az^5O)^2C^2O^4H^2$ se présente en aiguilles microscopiques blanches; il se décompose par l'eau bouillante.

Chauffé à 140° avec une solution de sulfate de cuivre, l'amméline donne un composé cristallin, d'un bleu verdâtre, qui paraît renfermer $C^3H^3CuAz^5O$.

La constitution de l'amméline est encore hypothétique; il est à peu près impossible de décider aujourd'hui entre les deux formules de structure



et



Après avoir rappelé les différents arguments qu'on peut faire valoir en faveur de chacune d'elles, les auteurs considèrent la seconde comme présentant le plus de chances d'exactitude.

AD. F.

**Sur les alcoylhydrastines et leurs dérivés; F. SCHMIDT** [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 221-257]. — L'*iodométhylate d'hydrastine* $C^{21}H^{21}AzO^6.CH^3I$ s'obtient par l'union directe de ses composants au bain-marie. Cristaux prismatiques incolores, qui se ramollissent à 197° et fondent à 202-205°.

Le *chlorométhylate* $C^{21}H^{21}AzO^6.CH^3Cl$, obtenu par double décomposition au moyen du précédent et du chlorure d'argent, est une masse gommeuse, incristallisable.

Le *chloraurate* $C^{21}H^{21}AzO^6.CH^3Cl.AuCl^3$ cristallise en fines aiguilles rougeâtres, fusibles à 183-184°.

Le *chloroplatinate* $(C^{21}H^{21}AzO^6.CH^3Cl)^2PtCl^4$ forme des flocons amorphes, jaunes, fusibles à 204-205°.

L'*hydrate d'hydrastine-méthylammonium*

$$C^{21}H^{21}AzO^{6}.CH^{3}.OH + H^{2}O$$

préparé au moyen de l'iodométhylate et de l'oxyde d'argent, forme des cristaux incolores, fusibles à 214-215°.

*Méthylhydrastine* $C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO^{6}$. — Préparé par l'action de la potasse sur l'iodométhylate d'hydrastine, ce corps cristallise dans l'acide acétique en belles aiguilles brillantes, d'un jaune d'or, fusibles à 156-157° ; ses solutions dans l'alcool, l'esprit de bois et l'acétate d'éthyle possèdent une belle fluorescence verte.

Le *chloroplatinate* $[C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO^{6}.HCl]^{2}PtCl^{4}.2H^{2}O$ forme des flocons jaunes, amorphes, fusibles à 199-200°.

Le *chloraurate* $C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO^{6}.HCl.AuCl^{3}$ cristallise dans l'alcool dilué en petites aiguilles d'un brun rouge, fusibles à 205-206°.

Le *sulfate acide* $C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO^{6}.SO^{4}H^{2}$ cristallise dans l'alcool en fines aiguilles jaunes ; la solution alcoolique présente une fluorescence verte.

Le *sulfate neutre* $[C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO^{6}]^{2}SO^{4}H^{2}$ cristallise en belles lamelles jaunes, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau ; sa solution alcoolique présente également une belle fluorescence verte.

Le *chlorhydrate* $C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO^{6}.HCl.H^{2}O$ est en petites aiguilles jaunes, fusibles, après dessiccation, à 233-234° ; la solution alcoolique est fluorescente en vert.

Le *nitrate* $C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO^{6}.AzO^{3}H$ forme de fines aiguilles jaunes, fusibles à 230-231°, solubles dans l'alcool dilué et chaud avec fluorescence verte.

L'*iodométhylate* $C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO^{6}.CH^{3}I$ forme des cristaux prismatiques jaunes, à reflet vert, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et fusibles à 250-251°.

Traitée en solution chlorhydrique par le nitrite de sodium, l'hydrastine fournit une masse résineuse, brunâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique faible : l'addition de chlorure de platine à cette solution donne un précipité floconneux, jaune, ayant pour composition $[C^{21}H^{20}(AzO)AzO^{6}.HCl]^{2}PtCl^{4}$.

L'oxydation de la méthylhydrastine par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse a fourni de l'acide hémipinique $C^{10}H^{10}O^{6}$. L'oxydation par l'acide nitrique ($D = 1,3$) à 50-60° a donné de l'acide hémipinique, de l'acide carbonique, de l'acide oxalique, de l'ammoniaque et peut-être de la diméthylamine.

En chauffant de l'hydrate de méthylhydrastineméthylammonium à 160°, l'auteur a obtenu de la triméthylamine et des produits résineux. En chauffant au bain-marie un mélange d'iodométhylate, de méthylhydrastine et de potasse caustique, il a obtenu de la triméthylamine et un composé de la formule $C^{20}H^{18}O^{7}$, suivant l'équation

$$C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO^{6}.CH^{3}I + KOH = KI + Az(CH^{3})^{3} + C^{20}H^{18}O^{7}.$$

On isole ce composé en acidulant par l'acide chlorhydrique le produit de la réaction ; il se dépose sous la forme d'une masse cristalline incolore, fusible à 168-169°, insoluble dans l'eau, la ligroïne et la benzine, très soluble dans l'alcool, les alcalis et l'acide acétique. Oxydé par le permanganate de potassium, ce corps donne un acide fusible à 234°, qui paraît être identique avec l'acide hydrastique, et de l'acide hémipinique.

*Alcoolate de méthylhydrastine* $C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO.C^{2}H^{6}O$. — On l'obtient en dissolvant la méthylhydrastine dans l'alcool, ajoutant de l'eau jusqu'à trouble persistant et chauffant le tout jusqu'à solution limpide : il se dépose par le refroidissement en petits cristaux d'un jaune clair, fusibles à 90°.

Le *chloroplatinate* $[C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO^{6}.C^{2}H^{6}O.HCl]^{2}PtCl^{4}$ est une poudre d'un jaune clair, fusible à 163-164°.

Le *nitrate* $C^{21}H^{20}(CH^{3})AzO^{6}.C^{2}H^{6}O.AzO^{3}H$ cristallise en aiguilles presque incolores, fusibles à 145-146°. Le *sulfate* est également en aiguilles incolores. Si l'on évapore à sec au bain-marie des solutions sulfuriques ou chlorhydriques d'alcoolate de méthylhydrastine, on obtient, en reprenant par l'alcool, le sulfate ou le chlorhydrate de méthylhydrastine, et non les sels correspondants de l'alcoolate.

*Hydrate de méthylhydrastine* $C^{21}H^{22}(CH^{3})AzO^{7}.2H^{2}O$. — On obtient des aiguilles incolores, fusibles à 151-152°, et présentant cette composition en évaporant les eaux-mères de l'alcoolate de méthylhydrastine et faisant recristalliser le résidu dans l'alcool dilué. Ce corps perd à 30-40° une demi-molécule d'eau ; puis, à 100°, une molécule et demie, ce qui autorise à lui attribuer la formule écrite plus haut.

Le *chlorhydrate* $C^{21}H^{22}(CH^{3})AzO^{7}.HCl$ cristallise en petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 182-183°. Le *chloroplatinate* $[C^{21}H^{22}(CH^{3})AzO^{7}.HCl]^{2}PtCl^{4}$ est une poudre cristalline, jaune, fusible à 208°.

L'hydrate de méthylhydrastine se combine au bain-marie avec l'iodure de méthyle, en donnant une masse incristallisable qui fait la double décomposition avec le chlorure d'argent pour fournir un chlorure également incristallisable, d'où le chlorure de platine précipite des flocons jaunes, fusibles à 166-167°, et renfermant $[C^{21}H^{22}(CH^3)AzO^7.CH^3Cl]^2PtCl^4$.

*Ethylhydrastine.* — Cette base s'obtient par l'action de la potasse sur l'iodéthylate d'hydrastine ; elle cristallise en fines aiguilles d'un jaune verdâtre, fusibles à 127°.

*Hydrate d'éthylhydrastine* $C^{21}H^{22}(C^2H^5)AzO^7 + 2H^2O$. — On le prépare comme le composé méthylé correspondant ; il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles incolores, qui fondent à 130° et se prennent à une température plus élevée en une masse solide fusible à 206-207°. Par évaporation avec les acides minéraux, ce corps donne les sels d'éthylhydrastine ; à froid, il fournit au contraire les sels qui lui correspondent : le *chloroplatinate*

$$[C^{21}H^{22}(C^2H^5)AzO^7.HCl]^2PtCl^4 + 4H^2O$$

est un précipité floconneux, jaune, fusible à 137-138°.

*Hydrastine et iodure de méthylène.* — Ces deux corps réagissent à la température du bain-marie pour donner un composé cristallisable qui, soumis à l'action successive du chlorure d'argent, puis du chlorure de platine, donne un précipité jaune, amorphe, incristallisable, fusible à 184-185°, dont la composition n'a pu être établie. En traitant par la potasse le chlorure résultant de l'action du chlorure d'argent sur le produit brut obtenu au moyen de l'iodure de méthylène et de l'hydrastine, on voit se former un précipité amorphe, brunâtre, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique : l'addition de chlorure de platine à cette solution fournit un précipité jaune, amorphe, renfermant $(C^{22}H^{23}AzO^7.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$.

AD. F.

Le Gérant : G. MASSON

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 34 10.90.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

### CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur les éthers phosphoreux; O. JAEHNE** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **256**, p. 269 à 285. — Après avoir rappelé les recherches de Wurtz, Menschutkine et autres, l'auteur décrit la préparation du *phosphite triéthylique* $P(OC^2H^5)^3$ par l'action du trichlorure de phosphore sur 3 molécules d'éthylate de sodium, réaction déjà utilisée par Railton. Le trichlorure de phosphore fut ajouté peu à peu à l'éthylate bien privé d'alcool et additionné de son volume d'éther absolu ; la réaction, qui est très vive, étant terminée (un léger excès de $PCl^3$ est nécessaire), on distille dans un courant d'hydrogène sec, puis on rectifie de même le produit distillé ; la majeure partie est formée de phosphite triéthylique, qui bout à 192-195°, mais distille à 189-192° dans un courant d'hydrogène, densité = 1,075. Avant cette température, à 155-158°, passe l'éther $P^2O^8C^{14}H^{34}$ signalé par M. Geuther. L'auteur a constaté que ce composé résulte d'un manque de $PCl^3$ ; traité en effet par cet agent, il fournit la réaction :

$$3P^2O^8C^{14}H^{36} + PCl^3 = 3PO(OC^2H^5)^3 + 3P(OC^2H^5)^3 + 3C^2H^5Cl + P(OH)^3.$$

Le brome agit sur le phosphite triéthylique, comme l'a montré M. Wichelhaus, en produisant du bromure d'éthyle et le bromure $PO(OC^2H^5)^2Br$. L'iode agit d'une manière analogue. L'iodure d'éthyle est sans action ; mais si l'on chauffe à 290°, l'éther phosphoreux se décompose suivant l'équation

$$4P(OC^2H^5)^3 = 3PO(OC^2H^5)^3 + PH^3 + 12C^2H^4.$$

L'éthylate de sodium exerce à 150° une action représentée par l'équation

$$P(OC^2H^5)^3 + C^2H^5ONa = P(OC^2H^5)^2ONa + C^2H^5OH + C^2H^4.$$

Le chlorure d'acétyle réagit à 190° en fournissant le *métaphosphite d'éthyle* qui a été caractérisé par son dédoublement, sous l'influence de HCl, en $C^2H^5Cl$ et $P(OH)^3$

$$P(OC^2H^5)^3 + CH^3COCl = POOC^2H^5 + CH^3.CO^2C^2H^5 + C^2H^5Cl.$$

L'anhydride acétique agit d'une manière analogue. L'*acétamide* enfin paraît fournir l'amide du phosphite diéthylique :

$$P(OC^2H^5)^3 + CH^3.COAzH^2 = CH^3.CO^2C^2H^5 + P(OC^2H^5)^2AzH^2.$$

Le *phosphite triméthylique* $P(OCH^3)^3$, préparé comme le phosphite d'éthyle, bout à 185° ; densité $= 1,1785$. Le *phosphite tripropylique* distille à 240° ; $D = 1,004$. L'*éther isobutylique* $P(OC^4H^9)^3$ bout à 248-255° ; $D = 0,952$. L'*éther amylique* bout, non à 236°, comme l'indique M. Railton, mais à 270-275° ; $D = 0,9005$.

ED. W.

**Action de l'iodoforme, de l'iodure de méthylène et de l'iode sur l'isobutylate de sodium ; A. GORBOFF** et **A. KESSLER** [*Journ. prakt. Ch.*, (2), t. **41**,, p. 224-266]. — I. ACTION DE L'IODOFORME SUR L'ISOBUTYLATE DE SODIUM. — On dissout 20 grammes de sodium dans 200 grammes d'alcool isobutylique, on chauffe l'alcoolate dans un appareil distillatoire, et on y ajoute peu à peu, par un tube large, 100 grammes d'iodoforme. Il se fait une vive réaction ; une partie du produit distille et il se dépose de l'iodure de sodium. Lorsque la réaction est terminée, on traite la masse par l'eau ; il se fait deux couches : les produits acides formés dans la réaction sont contenus dans la couche aqueuse ; les produits neutres sont contenus dans la couche alcoolique et dans le liquide qui a distillé pendant la préparation.

*Produits acides de la réaction.* — On les isole en acidulant le produit par l'acide tartrique, distillant dans un courant de vapeur, puis neutralisant par le carbonate de sodium le produit de la distillation, et décomposant ensuite par l'acide sulfurique les sels de sodium convenablement concentrés : les acides ainsi isolés sont séparés par la distillation fractionnée, à la pression ordinaire jusqu'à 180°, puis dans le vide.

On a ainsi obtenu : un peu d'acide formique, de l'acide isobutyrique bouillant à 155°, de l'acide β-diméthylacrylique, bouillant à 194-195°, de l'acide α-isobutoxy-isobutyrique, bouillant à 142-150° dans le vide ; enfin une octolactone.

L'*acide β-diméthylacrylique* $(CH^3)^2C = CH.CO^2H$ forme des cristaux prismatiques fusibles à 69,5-70°. Le *sel de baryum* $(C^5H^7O^2)Ba,2H^2O$ cristallise en prismes solubles dans l'eau. Le *sel* *de calcium* $(C^5H^7O^2)^2Ca,4H^2O$ est en longues aiguilles soyeuses. Cet acide forme avec le brome un produit d'addition fusible à 107-108°. Il se décompose vers 210° en isobutylène et acide carbonique.

L'*acide α-isobutoxy-isobutyrique* $(CH^3)^2C(OC^4H^9).CO^2H$, chauffé à 100° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, se décompose en acide isobutyrique et iodure d'isobutyle.

L'*octolactone* $C^8H^{14}O^2$ peut être séparée de l'acide précédent au moyen d'une solution de carbonate de sodium, dans laquelle elle est insoluble. Elle bout à 132-134° sous 26 millimètres. C'est un liquide incolore, neutre, incristallisable. Elle se dissout dans l'eau de baryte avec formation d'un sel gommeux, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et renfermant $(C^8H^{15}O^3)^2Ba$. Le sel de calcium correspondant cristallise en petites aiguilles peu solubles; le sel d'argent est très soluble.

*Produits neutres de la réaction.* — On sépare ces produits les uns des autres par la distillation fractionnée, d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide. On recueille ainsi :

A 18-53°, de l'isobutylène;

A 59°, de l'éther méthylisobutylique $CH^3\text{-}O\text{-}C^4H^9$;

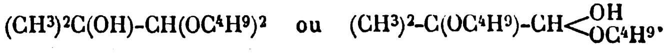
A 162-164°, de l'éther méthylène-di-isobutylique $CH^2(OC^4H^9)^2$;

A 122-125°, sous 36 millimètres, un produit de la formule $C^{12}H^{26}O^3$. Ce dernier est un liquide incolore, réfringent, mobile, incristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à 0° est de 0,9041. Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il donne de l'iodure d'isobutyle et des produits résineux. Chauffé avec de l'acide acétique à 110-120°, il se dédouble en donnant de l'acétate d'isobutyle et de l'*aldéhyde α-oxy-isobutylique* $(CH^3)^2C(OH)\text{-}CHO$.

L'aldéhyde α-oxy-isobutylique bout à 80-100° sous 26 millimètres. Chauffée avec de l'oxyde d'argent, elle se transforme en acide α-oxy-isobutyrique. Abandonnée à elle-même, elle se polymérise et se prend en cristaux clinorhombiques fusibles à 63-67°. Ce polymère est inodore, soluble dans l'eau et dans l'éther et bout sans altération à 142-145° sous 26 millimètres; distillé à la pression ordinaire, il passe à 130-136°, en régénérant l'aldéhyde oxy-isobutylique.

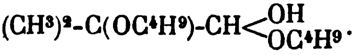
L'aldéhyde oxy-isobutylique forme avec l'eau un hydrate fusible à 68-76°, presque insoluble dans l'éther.

Il résulte de ce qui précède que le composé $C^{12}H^{26}O^3$, doit avoir l'une des deux formules de structure



$$(CH^3)^2C(OH)\text{-}CH(OC^4H^9)^2 \quad \text{ou} \quad (CH^3)^2\text{-}C(OC^4H^9)\text{-}CH{<}\begin{matrix}OH\\OC^4H^9\end{matrix}.$$

Or, ce corps se décompose par la distillation à la pression ordinaire en donnant de l'alcool isobutylique et un composé $C^8H^{16}O^2$, bouillant à haute température, se polymérisant facilement, et paraissant présenter des propriétés nettement aldéhydiques; on doit donc préférer pour le corps $C^{12}H^{26}O^3$ la formule



$$(CH^3)^2\text{-}C(OC^4H^9)\text{-}CH\!<\!\begin{smallmatrix}OH\\ OC^4H^9\end{smallmatrix}.$$

II. — ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLÈNE SUR L'ISOBUTYLATE DE SODIUM. — On verse peu à peu l'iodure de méthylène dans l'isobutylate de sodium chauffé à 100° dans un appareil à reflux : il se dégage de l'isobutylène. Les produits neutres de la réaction, soumis à la distillation fractionnée, ont fourni : de l'éther méthylisobutylique, bouillant à 58°,5, de l'éther méthylène-diisobutylique, bouillant à 163-164°, enfin une trace de produits bouillant au-dessus de 169°.

Parmi les produits acides, on a caractérisé l'acide isobutyrique, et l'octolactone décrite plus haut.

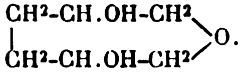
III. ACTION DE L'IODE SUR L'ISOBUTYLATE DE SODIUM. — On verse peu à peu l'iode dans l'isobutylate maintenu à froid dans un appareil à reflux. La réaction est tumultueuse et donne naissance aux produits suivants, qu'on isole en suivant le même procédé que pour obtenir les produits de l'action de l'iodoforme sur l'isobutylate de sodium : 1° le composé $C^{12}H^{26}O^3$, déjà décrit; 2° l'acide isobutyrique ; 3° l'octolactone, déjà décrite; 4° enfin, l'acide α-isobutoxy-isobutyrique, déjà décrit.

Les auteurs terminent leur mémoire par quelques considérations théoriques sur le mécanisme probable des réactions, dont ils ont isolé les produits. AD. F.

**Premier oxyde de l'alcool tétratomique dérivé du biallyle; S. REFORMATZKY** [*Journ. f. prakt. Ch.*, (2), t. **41**, p. 278-285]. — Le dioxyde obtenu en traitant par la potasse la dichlorhydrine $C^6H^{10}(OH)^2Cl^2$, préparée elle-même au moyen du biallyle et de l'acide hypochloreux, se dissout à la longue lorsqu'on le chauffe à 100° avec de l'eau : le produit de la réaction est un liquide épais, de saveur amère, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, et répondant à la formule $C^6H^{10}O(OH)^2$. Ce corps ne peut être distillé à la pression ordinaire. Il n'est pas susceptible de fixer directement une seconde molécule d'eau.

L'*éther acétique* $C^6H^{10}O(OC^2H^3O)^2$ ne se combine pas avec un excès d'anhydride acétique, à 100°, pour donner l'éther de l'érythrite correspondante.

L'auteur attribue provisoirement à cet oxyde la structure



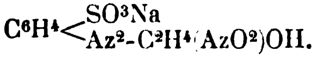
Le dioxyde dérivé de l'alcool tétratomique obtenu par M. Przybytek au moyen du bi-isobutylène, chauffé avec de l'eau pendant une semaine, fixe 2 molécules d'eau, et donne un liquide épais, de saveur amère, soluble dans l'alcool et dans l'eau, et ayant pour composition $C^8H^{14}(OH)^4$.

Le dioxyde dérivé du bi-isocrotyle se combine avec l'eau à la température ordinaire, en donnant des cristaux fusibles à 152-154°, et ayant pour formule $C^8H^{14}O(OH)^2$. AD. F.

**Sur l'alcool nitro-éthylique; Rob. DEMUTH** et **V. MEYER** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **256**, p. 28 à 49). — Le nitro-alcool, signalé par les auteurs dans une note préalable (*Bull.* (3), t. **1**, p. 510), a été préparé en ajoutant peu à peu un léger excès d'azotite d'argent à l'iodhydrine du glycol mélangée de son volume d'éther. On filtre le mélange à la trompe, on dessèche le liquide filtré sur du sulfate de sodium anhydre, puis l'on distille l'éther. Il reste une huile jaunâtre, qui est l'alcool nitré brut, renfermant encore beaucoup d'iode ; on ne peut le purifier par distillation, même dans le vide. Les auteurs y sont arrivés en préparant la combinaison sodique par addition de soude alcoolique pure à la solution alcoolique du produit brut. Le *sel de sodium* $C^2H^4NaAzO^3$ est une poudre grenue blanche, un peu hygroscopique, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans l'eau. Il détone à 120° et par l'acide azotique fumant. L'addition d'acide sulfurique étendu à sa solution aqueuse concentrée en sépare le *nitro-alcool pur* $C^2H^5(AzO^2)O$ ; on le reprend par l'éther, on sèche la solution éthérée sur du sulfate de sodium et on la laisse évaporer. C'est une huile de 1,1691 de densité. Il entre vivement en ébullition à 180°, température qui se maintient d'elle-même, et il distille une huile d'une odeur extrêmement irritante pour les yeux ; la nature des produits de décomposition n'a pu encore être établie. Le poids moléculaire a été confirmé par la méthode de Raoult.

*Action du chlorure de diazobenzine.* — L'addition de chlorhydrate d'aniline acide et d'azotite de sodium à une solution étendue de nitro-alcool sodé (0gr,5 pour 400cc d'eau) produit une coloration rouge, puis un dépôt floconneux orangé, soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, et cristallisant en aiguilles aplaties, fusibles à 104°; c'est le *benzineazonitro-alcool* $C^6H^5.Az^2.CH(AzO^2).CH^2OH$.

L'action de l'*acide diazobenzinesulfonique* sur l'alcool nitré sodique en solution concentrée fournit un composé cristallisable dans l'eau en croûtes d'un rouge foncé, ayant pour composition



$$C^6H^4<\begin{matrix}SO^3Na\\Az^2\text{-}C^2H^4(AzO^2)OH.\end{matrix}$$

Toute autre est l'action du chlorure de diazobenzine sur le nitro-alcool *brut*, car elle fournit le *phénylazonitrométhane* $C^6H^5.Az^2.CH^2(AzO^2)$ (Friese, *Bull.*, t. **25**, p. 212). Or le produit brut ne renferme certainement pas de nitrométhane, et le composé accompagnant l'alcool nitré doit être un acide nitré dont le sel sodique est soluble dans l'alcool; cet acide est évidemment l'acide nitracétique, résultant de l'oxydation du nitro-alcool sous l'influence des vapeurs nitreuses produites pendant l'action du nitrite d'argent. Cet acide doit même constituer la majeure partie du produit brut; sa transformation en phénylazonitrométhane a lieu d'après l'équation :

$$CH^2(AzO^2).COONa + C^6H^5.Az^2.Cl = NaCl + CO^2 + CH^3(AzO^2)\text{-}Az^2\text{-}C^6H^5.$$

*Nitro-alcool et anhydride acétique.* — L'acétate nitro-éthylique produit n'a été obtenu qu'à l'état impur et n'a pu être purifié. Il en est de même du *chlorure* produit par l'action de $PCl^5$. L'acide chlorhydrique décompose complètement le nitro-alcool, avec séparation de charbon.

L'*iodure d'éthyle* est sans action sur le nitro-alcool sodé, comme il l'est sur le nitréthane. Il en faut conclure que ce sel sodique a pour constitution $CH^2(OH)\text{-}CHNa(AzO^2)$, et non $CH^2(ONa)\text{-}CH^2AzO^2$.

L'action du *chloral* et celle du *cyanate de phényle* sur le nitro-alcool n'ont fourni que des produits incristallisables et non distillables. Le permanganate l'oxyde d'une manière profonde, avec dégagement d'acide azoteux.

Traité à 0° par le nitrite de sodium et l'acide sulfurique étendu, l'alcool nitré sodique donne naissance à un produit huileux, d'où se séparent des cristaux plumeux, fusibles à 68-69°, constitués par un mélange d'*acide méthylnitrolique* $CH(AzO^2) = AzOH$ (fusible à 64°) et d'acide glycolique (fusible à 78°); la formation de l'acide méthylnitrolique est évidemment précédée de celle de l'acide nitracétique qui, lui, n'a pas été constaté dans le mélange.

En réduisant l'alcool nitréthylique par l'amalgame de sodium, les auteurs ont obtenu un produit basique. La base qui aurait dû se produire est l'*oxéthylamine* $CH^2OH.CH^2(AzH^2)$, décrite autrefois par Wurtz; mais l'analyse du chlorhydrate a montré qu'on a affaire à un mélange de bases provenant de sa polymérisation avec élimination d'ammoniaque. ED. W.

**Sur quelques dérivés des acides angélique et tiglique; P. MELIKOFF** et **P. PETRENKO KRITSCHENKO** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **257**, p. 116 à 132). — La nature de l'isomérie de ces deux acides n'est pas encore établie. L'acide angélique est converti en acide tiglique par divers agents, notamment les acides minéraux. En fixant l'acide hypochloreux sur l'acide angélique $C^5H^8O^2$, on obtient 2 oxyacides chlorés isomériques, dont l'un, l'*acide β-chloro-α-méthyle-α-oxybutyrique*, fusible à 75°, est identique avec un de ceux que fournit l'acide tiglique; le second est un *acide chloroxyvalérique*, fusible à 103°, qui est différent du second acide fourni par l'acide tiglique, l'*acide α-chloro-α-méthyle-β-oxybutyrique*, fusible à 111°,5.

Ces acides ne diffèrent pas seulement par leur point de fusion et par les caractères de quelques-uns de leurs sels, mais aussi en ce qu'ils fournissent par l'action de la potasse alcoolique deux acides diméthylglycidiques très différents.

*Oxychloracides dérivés de l'acide angélique.* — Ils se séparent aisément par leurs sels de zinc $(C^5H^8ClO^3)^2Zn$. Le sel de l'acide fusible est en petits prismes ou en tables peu solubles. L'acide lui-même (β-chloro-α-méthyl-α-oxybutyrique) cristallise en prismes déliés solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est identique avec celui qu'on obtient par fixation de HCl sur l'acide αβ-diméthylglycidique, fusible à 62° (*Bull.*, t. **43**, p. 115) et donne naissance à cet acide par l'action de la potasse alcoolique.

Le second acide oxyvalérianique, dont le sel de zinc est très soluble et amorphe, est l'acide *α-chloro-β-oxyvalérique*. Il cristallise en prismes quadratiques, fusibles à 103°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Son *sel de potassium* $C^5H^8ClO^3K$ est peu soluble dans l'alcool absolu et cristallise dans l'alcool à 90° en prismes pointés; le sel d'argent est un précipité cristallin décomposable par l'eau chaude avec séparation de AgCl. Quant à l'acide fusible à 111°,5 dérivé de l'acide tiglique, il fournit un sel de potassium soluble dans l'alcool absolu, décomposable par un très léger excès d'alcali avec production de KCl, et un sel d'argent soluble dans l'eau.

La potasse alcoolique convertit l'acide fusible à 111°,5 en acide αβ-diméthylglycidique, tandis qu'elle donne avec l'acide α-chloroxyvalérique dérivé de l'acide angélique un acide glycidique incristallisable, ainsi que ses sels. Cet acide diméthylglycidique liquide fixe HCl pour donner l'*acide β-chloroxyvalérique*, qui cristallise en grandes lames, fusibles à 92° ; son sel de zinc est cristallin et peu soluble.

Les auteurs discutent les relations de ces divers acides isomères, mais les faits observés ne permettent aucune conclusion sur la constitution des acides angélique et tiglique.

*Acide dioxyvalérique derivé de l'acide angélique.* — L'acide glycidique liquide dérivé de l'acide angélique peut fixer $H^2O$ (à 100° sous pression) et donne un acide glycérique (diméthylé) que les auteurs ont voulu comparer à l'acide glycérique dérivé de l'acide tiglique. L'acide $C^5H^{10}O^4$ dérivé de l'acide angélique est incristallisable, tandis que celui dérivé de l'acide tiglique est cristallisé et fond à 107°. Le premier donne un sel de calcium amorphe ; le second un sel cristallisé en tables $(C^5H^9O^4)^2Ca + 2H^2O$.

Les auteurs terminent par des considérations sur l'addition de HClO sur les acides non saturés ; la position prise par Cl et par OH n'obéit à aucune règle générale et dépend de l'individualité de l'acide. ED. W.

**Sur les produits de réduction de l'acide dichloromuconique ; H. RUPE** (*Lieb. Ann. Chim.*, t. **256**, p. 1 à 28). — Ce mémoire se rattache aux recherches de M. Ad. Baeyer sur la constitution de la benzine. L'auteur avait montré précédemment que l'acide dichloromuconique se comporte à la manière des dérivés hydrotéréphtaliques non saturés. Il en est de même de l'acide muconique obtenu depuis. La proposition suivante établie par M. Baeyer se trouve donc démontrée : *Les acides hydrotéréphtaliques non saturés n'offrent que des doubles-liaisons qui se comportent comme celles des acides non saturés à chaîne ouverte.* Voici les principaux résultats de ces recherches :

1° L'acide dichloromuconique $CO^2H\text{-}CH{=}CCl\text{-}CCl{=}CH\text{-}CO^2H$ est converti en acide hydromuconique fusible à 195° par l'action de l'amalgame de sodium à froid ou de la poudre de zinc et de l'acide acétique à chaud. Cet acide hydromuconique, qui est le produit immédiat de la réduction, doit donc être envisagé comme dérivé $\Delta^{\beta\gamma}$ (et non $\Delta^{\alpha\beta}$) soit $CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$ et non

$$CO^2H\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H.$$

2° Le produit d'addition de cet acide hydromuconique étant traité par la potasse alcoolique, fournit l'*acide muconique* (1) $CO^2H\text{-}CH=CH\text{-}CH=CH\text{-}CO^2H$.

3° L'acide muconique comme l'acide dichloromuconique donne par hydrogénation l'acide hydromuconique $\Delta^{\beta\gamma}$.

4° La soude bouillante transforme l'acide hydromuconique $\Delta^{\beta\gamma}$ en acide $\Delta^{\alpha\beta}$ qui est oxydé par le permanganate à l'état d'acide succinique.

5° L'acide $\Delta^{\beta\gamma}$ n'est pas modifié par l'amalgame de sodium à froid, mais à chaud il est réduit à l'état d'acide adipique après sa transposition préalable en acide $\Delta^{\alpha\beta}$.

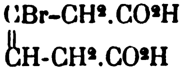
Les transformations ci-dessus sont exactement les mêmes que pour l'acide dihydrophtalique $\Delta^{1\cdot 3}$, qui par hydrogénation fournit l'acide tétrahydrogéné $\Delta^2$ ; celui-ci éprouve par l'action de la soude une transposition moléculaire et devient l'acide $\Delta^1$.

Partie expérimentale. — L'acide dichloromuconique a été préparé d'après le procédé de M. Bode. Son *éther diméthylique* cristallise dans l'alcool aqueux bouillant en lamelles nacrées, fusibles à 156°. L'acide hydromuconique $\Delta^{\beta\gamma}$, déjà étudié par Bode (sous le nom de muconique) et par M. Limpricht et dont le mode de formation est indiqué plus haut (les détails de la préparation sont spécifiés dans le mémoire), se dissout dans 170 parties d'eau à 15°. *Son éther méthylique*, obtenu en réduisant le dichloromuconate diméthylique par le zinc et l'acide acétique, est une huile jaunâtre cristallisant dans un mélange réfrigérant en longues aiguilles blanches, fusibles à la température ordinaire.

L'acide hydromuconique $\Delta^{\beta\gamma}$ est converti par le permanganate en acide malonique (2 mol.), ce qui indique que la double liaison est bien dans la position $\beta\gamma$ ; l'oxydation de l'acide $\alpha\beta$ fournit au contraire l'acide succinique.

L'acide hydromuconique $\alpha\beta$, qui est la forme stable, s'obtient en faisant bouillir lentement l'acide $\beta\gamma$ avec 10 fois son poids de soude à 20 0/0. Il se sépare, lorsqu'on acidule sa solution alcaline, en agrégations mamelonnées fusibles à 168-169°, solubles dans 111 parties d'eau froide. Ses affinités, mesurées électrolytiquement par M. Ostwald, sont plus fortes que celles de l'acide $\Delta^{\beta\gamma}$.

Le brome agit sur l'acide hydromuconique $\Delta^{\beta\gamma}$ en donnant un produit d'addition qui perd immédiatement HBr, de sorte que le produit formé est un dérivé de *substitution bromé* $\beta$

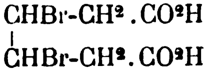


$\begin{array}{l}CBr\text{-}CH^2.CO^2H\\ \|\\ CH\text{-}CH^2.CO^2H\end{array}$ . Ce dérivé a été décrit autrefois par M. Marquardt (*Bull.*, t. **14**, p. 262). Il fond à 183°. Son éther méthylique cristallise en aiguilles fusibles à 80°.

---

(1) L'acide muconique de M. Limpricht est un acide monobasique qu'il convient de nommer *acide mucolactonique*.

Le *dérivé monobromé de l'acide* $\Delta^{\alpha\beta}$ se forme sans doute aussi par dédoublement du produit d'addition de $Br^2$; il renferme donc le brome dans la position α ou β. Il cristallise en aiguilles arborescentes, qui fondent à 158-160°.

*Acide βγ dibromadipique* 
$$\begin{matrix} CHBr\text{-}CH^2.CO^2H \\ | \\ CHBr\text{-}CH^2.CO^2H \end{matrix}$$
. — Il se produit par fixation de $Br^2$ sur l'acide hydromuconique βγ sec ou en solution acétique; il a été déjà décrit par Limpricht et fond à 190°. Son éther méthylique est en aiguilles dendritiques fusibles à 78°.

L'*acide αβ dibromadipique* n'a pas pu être obtenu, mais son *éther méthylique* se produit par fixation de $Br^2$ sur l'hydromuconate diméthylique αβ. Il cristallise en petites aiguilles fusibles à 84-85°.

L'*acide muconique* se produit par l'action de la potasse alcoolique sur l'acide dibromadipique. Il cristallise dans l'alcool faible en amas mousseux de petites aiguilles blanches qui brunissent à 250-260° sans fondre. Il est soluble dans 5000 parties d'eau froide. Sa solution alcaline réduit instantanément le permanganate. Le *sel d'argent* $C^6H^4O^4Ag^2$ est un précipité caillebоté. Les sels de Ca, Ba, Sr, sont plus solubles à froid qu'à chaud. Le *muconate de méthyle* $C^6H^4O^4(CH^3)^2$ cristallise dans l'alcool en aiguilles qui fondent à 154°. L'acide muconique fixe $Br^4$ pour donner l'*acide tétrabromadipique* $(CHBr)^4(CO^2H)^2$ qui cristallise dans l'alcool aqueux en lamelles brillantes, dures, brunissant à 230° et se charbonnant sans fondre à 250° (M. Limpricht avait indiqué 210° comme point de fusion. Son *éther méthylique* fond à 74° et cristallise en aiguilles.

ED. W.

**Sur les éthers quarténylıques oxy-alcoylés; Ern. ENKE** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **256**, p. 201 à 218). — Ce mémoire se rattache à celui de M. A. Koll (*Bull.* (3), t. **3**, p. 94). L'auteur décrit d'abord les éthers β chloroquartényliques servant à obtenir les dérivés oxyalcoylés.

Le *chloroquarténylate d'éthyle* $CH^2{=}CCl\text{-}CH^2.CO^2C^2H^5$, obtenu en éthérifiant l'acide par l'alcool chlorhydrique, est une huile distillant à 155-157°. L'*éther méthylique* distille à 139-141°; l'*éther propylique*, à 175-177°. (D=1,053); l'éther isobutylique, à 187° (D=1,036). Les dérivés oxyalcoylés de ces éthers ont été préparés en les traitant par les alcoolates de sodium. Ils ont pour formule générale $CH^2=C(OR)-CH^2-COOR^1$ (R et $R^1$ étant des radicaux alcooliques). Le tableau suivant résume les propriétés principales des composés étudiés.

| ÉTHER quarténylique. | β-MÉTHOXYLÉ | β-ÉTHOXYLÉ | β-PROPOXYLÉ | β-I.-BUTOXYLÉ | β-I.-AMYLOXYLÉ |
|---|---|---|---|---|---|
| Méthylique......... | bout à 175°,8<br>D=1,0235 (15°)<br>» | bout à 195°,7<br>D=0,999<br>fusible à 12° | bout à 230°,4<br>D=0,961<br>» | bout à 158°,7<br>D=0,930<br>» | »<br>»<br>» |
| Éthylique.......... | bout à 178°,4<br>D=1,039 | bout à 195°<br>fus. à 29°,5 | bout à 228°,6<br>D=0,938 | bout à 217°,3<br>D=0,933 | b. à 254-260°<br>» |
| Propylique......... | bout à 180-182°<br>»<br>» | bout à 205°,3<br>D=0,985<br>fusible à 18° | bout à 229°,7<br>D=0,971<br>» | bout à 251°,4<br>D=0,962<br>» | »<br>»<br>» |
| Isobutylique........ | bout à 184°,5<br>»<br>» | bout à 206°:4<br>D=0,975<br>fusible à 11° | bout à 228°,5<br>D=0,955<br>» | bout à 249°,8<br>D=0,927<br>» | »<br>»<br>» |

ED. W.

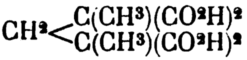
**Sur l'éther dicarboxyglutarique et sur son emploi pour la synthèse des dérivés dialcoylés de l'acide glutarique et de composés à chaîne carbonique fermée ; Osc. DRESSEL** (*Lieb. Ann. Chem.* t. **256,** p. 171 à 201). — L'*éther dicarboxyglutarique* $CH^2<\begin{smallmatrix}CH(CO^2C^2H^5)^2\\CH(CO^2C^2H^5)^2\end{smallmatrix}$ a été préparé, d'une part, par hydrogénation, à l'aide de la poudre de zinc, de l'éther dicarboxyglutaconique $CH\begin{smallmatrix}\diagup CH(CO^2C^2H^5)^2\\\diagdown C(CO^2C^2H^5)^2\end{smallmatrix}$ ; d'autre part, en traitant le sodium-malonate d'éthyle par l'iodure de méthylène (Guthzeit et Dressel (*Bull.*, (3) t. **1,** p. 806).

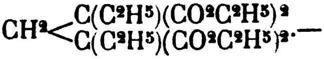
Cet éther fournit un dérivé disodique $CH^2(CNa)^2(CO^2C^2H^5)^4$, mais pas de dérivé monosodé. Pour préparer le composé $C^{15}H^{22}O^8Na^2$ on broie deux molécules d'éthylate de sodium, privé d'alcool, avec une molécule d'éther dicarboxyglutarique; on obtient ainsi une masse graisseuse, qui se transforme en une poudre blanche, facile à sécher, lorsqu'on la traite par l'éther. Les iodures alcooliques réagissent facilement sur cet éther disodique pour donner les dérivés dialcoylés correspondants qui, par saponification, conduisent aux acides dicarboxyglutariques dialcoylés $CH^2<\begin{smallmatrix}CA(CO^2H)^2\\CA(CO^2H)^2\end{smallmatrix}$ et par suite aux acides glutariques dialcoylés $CH^2<\begin{smallmatrix}CHACO^2H\\CHACO^2H\end{smallmatrix}$.

Pour ces synthèses on peut se dispenser de faire usage de la combinaison disodique, et on peut avoir recours à sa solution alcoolique obtenue en ajoutant la quantité voulue d'éther dicarboxyglutarique à une solution de sodium dans vingt parties d'alcool absolu. On ajoute à cette solution l'iodure alcoolique en léger excès, et l'on chauffe jusqu'à cessation de réaction alcaline. On distille alors l'alcool, on sépare le produit par l'eau et on le reprend par l'éther. Les iodures de méthyle et d'éthyle, le chlorure de benzyle, réagissent ainsi très facilement; avec les iodures alcooliques supérieurs, la réaction est plus lente. Les dérivés dialcoylés obtenus sont distillables dans le vide et quelques-uns sont cristallisables.

*Diméthyldicarboxyglutarate d'éthyle*

$$(C^2H^5CO^2)^2C(CH^3).CH^2.C(CH^3)(CO^2C^2H^5)^2.$$

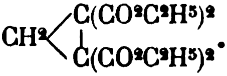
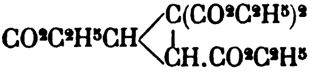
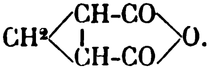
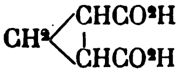
Huile incolore distillant à 191° dans le vide (12$^{mm}$), ne se concrétant pas dans un mélange réfrigérant. L'*acide diméthyldicarboxyglutarique*  $CH^2<^{C(CH^3)(CO^2H)^2}_{C(CH^3)(CO^2H)^2}$ qui résulte de sa saponification, est une masse cristalline blanche, soluble dans l'eau, moins dans l'éther. Il fond à 164° avec effervescence et se transforme en *acide diméthylglutarique* $CH^2(CH.CH^3.CO^2H)^2$ ; l'eau bouillante provoque lentement le même dédoublement. L'acide diméthylglutarique est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ses cristaux fondent à 90°; il est différent des dix acides piméliques connus $C^7H^{12}O^4$. Son sel d'ammonium donne un précipité blanc avec le nitrate d'argent ($C^7H^{10}O^4Ag^2$) et avec le chlorure mercurique; un précipité brun avec $Fe^2Cl^6$ ; les sels alcalino-terreux et ceux de Pb, Zn, Mn, Cu, Ni, Co sont solubles.

*Diéthyldicarboxyglutarate d'éthyle*  $CH^2<^{C(C^2H^5)(CO^2C^2H^5)^2}_{C(C^2H^5)(CO^2C^2H^5)^2}$. — Très soluble dans tous les dissolvants, il cristallise facilement; il fond à 61° et distille à 195° dans le vide (12$^{mm}$). L'*acide* correspondant est une masse cristalline fusible à 163° en perdant $CO^2$ ; ses sels de plomb, de mercure et d'argent sont insolubles. L'*acide diéthylglutarique* $CH^2(CH.C^2H^5.CO^2H)^2$ est une masse cristalline très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau, fondant vers 63°; il est isomérique avec l'acide azélaïque.

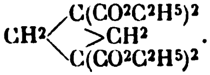
*Dipropyldicarboxyglutarate d'éthyle* $C^3H^2(C^3H^7)^2(CO^2C^2H^5)^4$. — Cristaux volumineux, solubles dans les dissolvants habituels, fusibles à 42°, distillant à 207-208° (12$^{mm}$ de pression). L'*acide* correspondant fond à 167° en se dédoublant en $CO^2$ et acide *dipropylglutarique* $C^3H^4(C^3H^7)^2(CO^2H)^2$. Celui-ci est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et cristallisable en aiguilles qui fondent à 89° ; il est isomérique avec l'acide brassylique.

*Diallyldicarboxyglutarate d'éthyle* $C^3H^2(C^3H^5)^2(CO^2C^2H^5)^4$. — Il fond à 30-31° et distille à 213-215° dans le vide (20$^{mm}$). Le dérivé *dibenzylique* $C^3H^2(C^7H^7)(CO^2C^2H^5)^2$ est une huile épaisse distillant à 230-250° dans le vide, mais non sans décomposition.

Le dérivé benzylique a aussi été obtenu en faisant réagir deux molécules $C^2H^5ONa$ et une molécule $CH^2I^2$ sur deux molécules de benzylmalonate d'éthyle, tandis que le même mode de synthèse ne réussit pas pour le dérivé diéthylique.

TRIMÉTHYLÈNE-TÉTRACARBONATE D'ÉTHYLE  $CH^2<\begin{array}{l}C(CO^2C^2H^5)^2\\ |\\ C(CO^2C^2H^5)^2\end{array}$. — La synthèse de ce composé (1.1.2.2) à l'aide de l'éther dicarboxyglutarique disodé et le brome a déjà été réalisée par M. Perkin (*Bull.* t. **46**, p. 863) qui ne l'avait pas obtenu pur. Il fond à 43° et distille vers 187° dans le vide (12$^{mm}$). Il est isomérique avec l'acide  $CO^2C^2H^5CH<\begin{array}{l}C(CO^2C^2H^5)^2\\ |\\ CH.CO^2C^2H^5\end{array}$ également décrit par M. Perkin, avec l'éther propargylène-tétracarbonique et avec l'éther dicarboxyglutaconique. L'*acide triméthyltétracarbonique* (1.1.2.2.) résultant de sa saponification cristallise de sa solution aqueuse en gros cristaux vitreux; chauffé brusquement il perd $CO^2$, avec effervescence vers 200° ; chauffé lentement, la décomposition peut être plus profonde. Sa solution aqueuse ne décolore pas le permanganate, même après plusieurs jours; il ne renferme donc pas de double liaison. Sa solution ammoniacale précipite les solutions métalliques, sauf celles de magnésium, de zinc, de chlorure ferrique. En maintenant l'acide pendant quelque temps à 200-230° et en distillant ensuite dans le vide, il passe à 170-187° (pression de 15$^{mm}$) une huile qui ne tarde pas à cristalliser et qui constitue l'*anhydride triméthylène-dicarbonique*  $CH^2<\begin{array}{l}CH\text{-}CO\\ |\\ CH\text{-}CO\end{array}>O$. Cet anhydride cristallise dans l'éther en aiguilles fusibles à 56-57°. Chauffé à 140° avec de l'eau, il donne l'*acide triméthylène-dicarbonique*  $CH^2<\begin{array}{l}CHCO^2H\\ |\\ CHCO^2H\end{array}$ fusible à 137° (Conrad et Guthzeit).

ÉTHER TÉTRAMÉTHYLÈNE-TÉTRACARBONIQUE (1.1.3.3)



$$CH^2<\begin{array}{l}C(CO^2C^2H^5)^2\\ \quad >CH^2\\ C(CO^2C^2H^5)^2\end{array}.$$

Il se produit par l'action de l'iodure de méthylène sur l'éther dicarboxylglutarique disodé en solution alcoolique. C'est une huile épaisse, incristallisable, distillant à 220-250° dans le vide ($15^{mm}$). Il devrait fournir par la saponification l'acide tétrylène-dicarbonique fusible à 170° de Markownikoff et Krestownikoff, mais l'acide tétraméthylène-dicarbonique $C^6H^8O^4$ produit fondait à 115°; son rendement était du reste faible et sa pureté incomplète. ED. W.

**Ethers benzoïques des hydrates de carbone, de la glucosamine et de quelques glucosides; L. KUENY** (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 330-372). — L'auteur a étudié l'action du chlorure de benzoyle sur les hydrates de carbone en solution alcaline et à froid (méthode de Baumann). Voici les conclusions de son travail :

Tous les hydrates de carbone (glucose, lévulose, saccharose, lactose, maltose, dextrine, glycogène) traités par la méthode de Baumann, donnent des mélanges de différents éthers benzoïques, qu'on ne peut généralement pas séparer les uns des autres.

L'éthérification est d'autant plus avancée qu'on opère avec des solutions plus étendues.

Le glucose et le lévulose sont complètement éthérifiés; les autres hydrates de carbone ne le sont qu'incomplètement.

Tous les éthers benzoïques des hydrates de carbone sont partiellement saponifiés par l'action de l'acide nitrique fumant.

Dans la saponification par les alcalis, les éthers les plus résistants sont ceux des glucoses; viennent ensuite ceux des saccharoses; quant à la dextrine, ses éthers sont très facilement saponifiés.

La glucosamine, traitée par la même méthode, fournit un éther tétrabenzoïque, mélangé d'éthers inférieurs; cet éther tétrabenzoïque cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 199° et renfermant $C^6H^9AzO^5(C^7H^5O)^4$. Traité à froid par l'acide nitrique fumant, il se convertit en un dibenzoate $C^6H^{11}AzO^5(C^7H^5O)^2$, qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 166°.

Le chlorhydrate de glucosamine, traité par le nitrite de sodium en excès, se convertit en un sucre qui n'a pas été isolé à l'état de pureté, mais qui fournit par la méthode de Baumann un mélange d'éthers ayant la composition brute d'un tribenzoylglucose : ce mélange d'éthers est très facilement saponifiable, ce qui démontre que le sucre correspondant n'est pas un glucose.

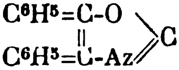
La tétrabenzoylglucosamine ne réagit ni sur l'acide cyanhydrique, ni sur la phénylhydrazine, ni même sur l'acide nitreux;

cette dernière réaction tend à prouver qu'un des radicaux benzoyle est substitué à l'un des atomes d'hydrogène du groupement $AzH^2$.

L'amalgame de sodium attaque les éthers benzoïques de la glucosamine, sans qu'il se dégage d'hydrogène, en donnant des produits qui n'ont pas été isolés.

Les glucosides (amygdaline, coniférine, salicine, arbutine) donnent également par la méthode de Baumann des éthers benzoïques, extrêmement stables et très difficilement saponifiables par les alcalis; l'arbutine seule donne un composé nettement défini; celui-ci cristallise en aiguilles fusibles à 159-165°, très solubles dans l'acétone, l'acide acétique, la benzine, peu solubles dans l'alcool, et répondant à la formule $C^{12}H^{11}(C^7H^5O)^5O^7$. AD. F.

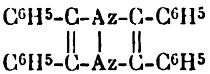
**Action du formiate d'ammonium sur les acétones; R. LEUCKART** [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2), t. **41**, p. 330-341]. — *Benzile.* — On chauffe pendant cinq heures à 215-220° dans un appareil à reflux un mélange de benzile (1 p.) et de formiate d'ammonium (2,5 p.); on lave le produit à l'eau bouillante et on le fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles ou des lamelles incolores, fusibles à 113°, constituant l'*azobenzile*



$$\begin{array}{l} C^6H^5{=}C{-}O \\ \qquad \| \\ C^6H^5{=}C{-}Az \end{array}\Big\rangle C.C^6H^5$$

Ce corps, qu'il vaudrait mieux appeler *triphényl-β-pyrazol*, se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge sang. Chauffé pendant longtemps à 240° avec de l'acide chlorhydrique fumant, il se dédouble en ammoniaque, aldéhyde benzylique et acide benzoïque.

*Benzoïne.* — En chauffant à 230° un mélange de benzoïne et de formiate d'ammonium, on obtient un composé répondant à la formule $C^{28}H^{20}Az^2$; ce corps cristallise dans la nitrobenzine ou dans le nitrotoluène en belles aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 245°, sublimables sans altération, solubles dans l'acide chlorhydrique en jaune, et dans l'acide sulfurique en rouge. Ce composé paraît identique avec la *benzoïnimide* de M. Erdmann, et avec l'*azotide de ditolane* de M. Japp. Sa constitution serait

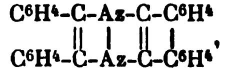


$$\begin{array}{c} C^6H^5{-}C{-}Az{-}C{-}C^6H^5 \\ \|\qquad |\qquad \| \\ C^6H^5{-}C{-}Az{-}C{-}C^6H^5 \end{array}$$

si l'on admet cette formule, on devrait lui donner le nom de *tétraphénylparadiazine.*

*Phénanthrènequinone.* — On chauffe en tube scellé à 240-250° un mélange de phénanthrènequinone et de formiate d'ammonium;

on lave le produit à l'eau bouillante et on le fait cristalliser dans la nitrobenzine. On obtient ainsi de belles aiguilles brillantes, verdâtres, fusibles au-dessus de 300°, sublimables sans altération, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge, qui passe bientôt au bleu. Ce corps serait identique avec l'*azotide de diphénanthrène*



$$\begin{matrix} C^6H^4\text{-}C\text{-}Az\text{-}C\text{-}C^6H^4 \\ \Vert \quad | \quad \Vert \quad | \\ C^6H^4\text{-}C\text{-}Az\text{-}C\text{-}C^6H^4 \end{matrix},$$

composé qu'il vaudrait mieux appeler *bis-biphénylène-paradiazine*.

*Anthraquinone.* — Un mélange d'anthraquinone et de formiate d'ammonium chauffé à 250° ne fournit que de l'anthracène.

*Acétone.* — On chauffe pendant quatre ou cinq heures à 200-210° un mélange d'acétone (1 p.) et de formiate d'ammonium (1,5 p.); on traite le produit par un excès de soude et on le distille dans un courant de vapeur d'eau; il passe une huile incolore, qui est dissoute dans l'éther, séchée sur la soude fondue, et enfin soumise à la distillation fractionnée.

La fraction 155-156° est une huile incolore, mobile, ayant pour formule $C^8H^{15}Az$.

Le *chlorhydrate* $C^8H^{15}Az.HCl$ cristallise en aiguilles incolores, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et dans l'eau. Le *chloroplatinate* $(C^8H^{15}Az.HCl)^2PtCl^4$ cristallise en aiguilles orangées, qui se décomposent à 204°.

La fraction 195-200° est une huile jaunâtre, très alcaline, qui brunit peu à peu. Sa formule est $C^{10}H^{19}Az$. Ce corps précipite en blanc par le chlorure mercurique, en vert par le chlorure de cobalt, en brun par le chlorure ferrique.

La fraction 260-270° est une huile brunâtre, alcaline, ayant également pour composition $C^{10}H^{19}Az$. AD. F.

**Sur quelques synthèses au moyen du cyanate de phényle; R. LEUCKART** [*Jour. f. prakt. Chem.*, (2), *t.* **41**, p. 301-330]. — L'auteur a réalisé un certain nombre de synthèses en traitant par le chlorure d'aluminium un mélange de cyanate de phényle et de divers hydrocarbures aromatiques; la réaction commence à froid; on l'achève au bain-marie, puis on traite par l'eau. Le produit insoluble dans l'eau est soumis à l'ébullition avec de la potasse, puis lavé à l'eau, distillé et enfin cristallisé dans l'alcool.

*Cyanate de phényle et benzine.* — Ces deux corps donnent la *benzanilide* $C^6H^5\text{-}CO\text{-}AzH.C^6H^5$, fusible à 158-159°.

*Cyanate de phényle et toluène.* — Ils fournissent la *p.-toluylanilide*, $CH^3-C^6H^4-CO.AzH.C^6H^5$, fusible à 145°.

*Cyanate de phényle et o.-xylène.*— On obtient la *p.-xylylanilide*, $(CH^3)^2_{(1.2)}-C^6H^3-CO_{(4)}-AzH.C^6H^5$, en aiguilles incolores, fusibles à 104°.

*Cyanate de phényle et m.-xylène.* — Le produit de la réaction est la *xylyl-anilide* $(CH^3)^2_{(1.3)}-C^6H^3-CO_{(4)}-AzH.C^6H^5$, en aiguilles lancéolées, fusibles à 141°.

*Cyanate de phényle et p.-xylène.* — Ces deux corps donnent l'*isoxylylanilide* $(CH^3)^2_{(1.4)}-(C^6H^3-CO_{(3)}-AzH.C^6H^5$, en aiguilles incolores, fusibles à 140°.

*Cyanate de phényle et mésitylène.* — On obtient la *β-isoduryl anilide* $(CH^3)^3-C^6H^2-CO.AzH.C^6H^5$. Ce corps forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 165°, très solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant; il distille sans altération.

*Cyanate de phényle et pseudocumène.* — Ils donnent la *durylanilide* $(CH^3)^3-C^6H^2-CO.AzH.C^6H^5$, en aiguilles incolores, fusibles à 178°.

*Cyanate de phényle et biphényle.* — On obtient la *p.-biphénylcarbonanilide* $C^6H^5-C^6H^4-CO.AzH.C^6H^5$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores fusibles à 212°.

*Cyanate de phényle et naphtaline.* — Le produit de la réaction est l'*anilide α-naphtoïque* $C^{10}H^7-CO.AzH.C^6H^5$, fines aiguilles incolores, fusibles à 161°.

*Cyanate de p.-crésyle et toluène.* — Ces deux corps fournissent la *p.-toluyl-p.-toluide* $CH^3-C^6H^4-CO-AzH.C^6H^4.CH^3$, en petites aiguilles incolores, fusibles à 158-159°.

*Cyanate de phényle et anisol.* — Ils donnent naissance à la *p.-méthoxybenzanilide* $C^6H^4(OCH^3)-CO.AzH.C^6H^5$, lamelles incolores, fusibles à 168-169°.

*Cyanate de phényle et phénéthol.* — Le produit de la réaction est la *p.-éthoxybenzanilide* $C^6H^4(OC^2H^5)-CO.AzH-C^6H^5$, prismes blancs fusibles à 170°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant.

*Cyanate de phényle et o.-crésylate de méthyle.* — On obtient la *m.-méthyl-p.-méthoxybenzanilide* $C^6H^3(CH^3)(OCH^3)-CO-AzH.C^6H^5$, fines aiguilles blanches et brillantes fusibles à 147°, insolubles dans l'eau et dans les alcalis, solubles dans les acides.

*Cyanate de phényle et p.-crésylate de méthyle.* — Ces deux corps fournissent la *m.-méthyl-o.-méthoxybenzanilide*

$$C^6H^3(CH^3)(OCH^3)-CO-AzH-C^6H^5,$$

en aiguilles blanches et brillantes, très solubles dans l'alcool.

*Cyanate de phényle et thymate de méthyle.* — Ces deux corps donnent la *méthylpropylméthoxybenzanilide*

$$C^6H^2(CH^3)_{(2)}(C^3H^7)_{(3)}(OCH^3)_{(4)}\text{-}CO.AzH\text{-}C^6H^5,$$

en longues lamelles blanches et brillantes, fusibles à 166°, insolubles dans l'eau, les acides et les alcalis dilués. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré à 120-130°, cette anilide fournit l'acide correspondant; ce dernier cristallise en longues aiguilles brillantes, fusibles à 140°.

*Cyanate de phényle et α-naphtol méthylé.* — On obtient l'*anilide α-méthoxynaphtoïque* $C^{10}H^6(OCH^3)\text{-}CO\text{-}AzH.C^6H^5$, fines aiguilles fusibles à 218°, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans les acides et dans les alcalis.

*Cyanate de phényle et β-naphtol méthylé.* — Le produit de la réaction est l'*anilide β-méthoxynaphtoïque*

$$C^{10}H^6(OCH^3)\text{-}CO.AzH.C^6H^5;$$

ce corps cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 169°.

*Cyanate de phényle et phénol.* — Ces deux corps fournissent le *phénylcarbamate de phényle* $CO(OC^6H^5)(AzH.C^6H^5)$ fusible à 124°.

*Cyanate de phényle et o.-crésol.* — On obtient le *phénylcarbamate d'o-crésyle* $CO(OC^6H^4.CH^3)(AzH.C^6H^5)$, aiguilles grises, longues et soyeuses, fusibles à 145°, solubles dans l'alcool chaud.

*Cyanate de phényle et p.-crésol.* — Ils donnent le *phénylcarbamate de p.-crésyle* $CO(OC^6H^4.CH^3)(AzH.C^6H^5)$, lamelles blanches et brillantes, fusibles à 114°, très solubles dans l'alcool chaud.

*Cyanate de phényle et thymol.* — Ils fournissent le *phénylcarbamate de thymyle* $CO[OC^6H^3(CH^3)(C^3H^7)](AzH.C^6H^5)$, aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 104°.

*Cyanate de phényle et α-naphtol.* — Le produit de cette réaction est le *phénylcarbamate d'α-naphtyle* $CO(OC^{10}H^7)(AzH.C^6H^5)$, fines aiguilles fusibles à 177-178°.

*Cyanate de phényle et β-naphtol.* — On obtient le *phénylcarbamate de β-naphtyle* $CO(OC^{10}H^7)(AzH.C^6H^5)$ en lamelles brillantes, fusibles à 155-156°.

*Cyanate de phényle et m.-nitraniline.* — Le produit de cette réaction est la *m.-nitrophényl-phénylurée*

$$CO(AzH.C^6H^4.AzO^2)(AzH.C^6H^5),$$

fusible à 198°,5.

*Cyanate de phényle et p.-nitraniline.* — Ces deux corps fournissent la *p.-nitrophényl-phénylurée*

$$CO(AzH.C^6H^4.AzO^2)(AzH.C^6H^5),$$

fusible à 212°. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, ce composé se convertit en *p.-amidophényl-phénylurée*

$$CO(AzH.C^6H^4.AzH^2)(AzH\text{-}C^6H^5),$$

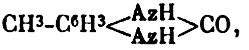
petites aiguilles d'un gris clair, fusibles à 187°,5.

*Cyanate de phényle et m.-nitro-p.-toluidine.* — On obtient au moyen de ces deux corps la *phényl-m.-nitro-p.-crésyl-urée* $CO(AzH.C^6H^5)[AzH.C^6H^3(CH^3)(AzO^2)]$ ; ce composé cristallise dans l'alcool en belles aiguilles d'un jaune citron, fusibles avec décomposition à 194°.

*Cyanate de phényle et o.-crésylène-diamine.*—Ces deux corps réagissent vivement l'un sur l'autre avec formation de *phényl-o.-amidocrésylurée* $CO(AzH.C^6H^5)[AzH.C^6H^3(CH^3)(AzH^2)]$ ; ce dernier composé cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 197-198°.

Le *chlorhydrate* $C^{14}H^{15}Az^3O.HCl$ cristallise en belles aiguilles; le *chloroplatinate* est en cristaux jaunes, ayant pour formule $(C^{14}H^{15}Az^3O.HCl)^2PtCl^4$ ; le *sulfate* $C^{14}H^{15}Az^3O.SO^4H^2$ forme des aiguilles incolores.

Chauffée au-dessus de son point de fusion, la phényl-o.-amidocrésylurée se dédouble en aniline et *crésylène-urée*



$$CH^3\text{-}C^6H^3{<}\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}{>}CO,$$

fines aiguilles fusibles au-dessus de 300°, se sublimant sans décomposition en grandes lamelles incolores.

En traitant par le nitrite de potassium une solution aqueuse de chlorhydrate de phényl-o.-amidocrésyl-urée, on obtient l'*azimidocrésyl-phénylurée* $CH^3.C^6H^3\text{-}Az^3\text{-}CO\text{-}AzH.C^6H^5$, cristaux incolores, fusibles à 159-160°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et dans le chloroforme.

Traité par les alcalis, ce dernier corps se dédouble en cyanate de phényle et *azimidotoluène* $CH^3.C^6H^3.Az^3H$, fusible à 85°.

Outre la phényl-o.-amidocrésylurée, l'action du cyanate de phényle sur l'o.-crésylène-diamine fournit une certaine quantité de *diphénylcrésylène-di-urée* $CH^3\text{-}C^6H^3[AzH\text{-}CO\text{-}AzH.C^6H^5]^2$ ; ce dernier corps cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles fusibles à 208-209°.

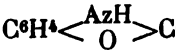
*Cyanate de phényle et o.-amidophénol.* — Le produit de cette réaction est la *phényl-o.-oxyphényl-urée*

$$CO(AzH.C^6H^5)(AzH.C^6H^6.OH),$$

cristaux fusibles à 165-166°, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, solubles dans les alcalis.

Traité en solution alcoolique par l'iodure d'éthyle et la potasse, ce corps donne un *éther* $CO(AzH.C^6H^5)(AzH.C^6H^4.OC^2H^5)$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 169-170°.

Chauffée au-dessus de son point de fusion, la phényl-o.-oxyphénylurée perd de l'aniline et donne l'*oxy-carbamidophénol*



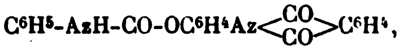
$C^6H^4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{AzH}{O}{>}CO$, fusible à 141-142°.

*Cyanate de phényle et o.acétamidophénol* $C^6H^4(OH)(AzH.C^2H^3O)$. — Le produit de cette réaction est l'*acétyl-o.amidodiphényluréthane* ou *phénylcarbamate d'o.acétamidophényle*

$$CO(AzH.C^6H^5)(O.C^6H^4.AzH.C^2H^3O),$$

aiguilles rougeâtres, fusibles à 162°.

*Cyanate de phényle et oxyphtalanile.* — Ces deux corps fournissent la *phtalanile-phényluréthane*



$$C^6H^5\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}OC^6H^4Az{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}C^6H^4,$$

qui cristallise dans l'alcool en belles aiguilles incolores, fusibles à 160-165°. AD. F.

**Nouvelle méthode pour préparer les mercaptans aromatiques; R. LEUCKART** [*Journ. f. prakt. Ch.*, (2), t. **41**, p. 179-224]. — La méthode de l'auteur consiste à faire réagir les chlorures diazoïques sur les xanthates métalliques :

$$C^6H^5.Az^2Cl + CS(SK)(OC^2H^5) = KCl + Az^2 + CS(OC^2H^5)(SC^6H^5);$$

la décomposition par les alcalis des éthers xanthiques ainsi formés conduit, soit aux thiophénols, soit à leurs éthers :

$$CS(OC^2H^5)(SC^6H^5) + H^2O = C^2H^5.OH + COS + C^6H^5.SH,$$
$$CS(OC^2H^5)(SC^6H^5) = COS + C^6H^5.S.C^2H^5.$$

*Éthylxanthate de phényle* $CS(OC^2H^5)(SC^6H^5)$. — On mélange lentement à froid molécules égales de chlorure de diazobenzine et d'éthylxanthate de potassium, et on traite avec précaution par l'eau tiède le dépôt solide et explosif qui s'est formé. On purifie l'éthylxanthate de phényle par distillation dans un courant de vapeur d'eau; c'est une huile rougeâtre qui se décompose par la chaleur.

Pour transformer ce composé en thiophénol, on le chauffe avec de la potasse alcoolique, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne précipite plus par l'eau; on chasse l'alcool; on acidule le résidu, et on distille dans un courant de vapeur. On épuise par l'éther le liquide distillé, et on fractionne au thermomètre. Le thiophénol bout à 168°.

L'éthylxanthate de phényle n'est pas attaqué par les acides bouillants ; à 170° l'acide sulfurique à 25 0/0 donne du sulfure d'éthyle et de phényle, sans thiophénol.

*Ethylxanthate d'o.-crésyle.* — Liquide rougeâtre, à peine volatil avec la vapeur d'eau. L'ébullition avec la potasse alcoolique le convertit en *o.-thiocrésol,* fusible à 15° et bouillant à 187-188°.

*Éthylxanthate de m.-crésyle.* — Huile incristallisable. Par ébullition avec la potasse alcoolique, il fournit le *m.-thiocrésol,* liquide incolore, réfringent, bouillant à 195-205°, qui abandonné au contact de l'air en solution alcoolo-ammoniacale, se transforme en *disulfure de m.-crésyle* $(C^6H^4.CH^3)^2S^2$.

*Ethylxanthate de p.-crésyle.* — Huile rougeâtre qui se convertit par ébullition avec la potasse alcoolique en *p.-thiocrésol,* fusible à 43° et bouillant à 187-188°; ce thiophénol se convertit par l'action de l'air, quand on l'abandonne en solution alcoolo-ammoniacale, en *disulfure de p.-crésyle,* fusible à 46°.

En même temps que l'éthylxanthate de p.-crésyle, il se produit une certaine quantité de *dithiocarbonate de p.-crésyle* $CO(SC^7H^7)^2$, aiguilles incolores, fusibles à 90-91°. Ce dernier composé peut être préparé en chauffant à 120-125° un mélange de p.-thiocrésol avec une solution benzénique d'oxychlorure de carbone. L'ébullition avec la potasse alcoolique le dédouble en acide carbonique et p.-thiocrésol.

*Éthylxanthate de m.-xylyle.* — Huile rougeâtre qui se décompose par ébullition avec la potasse alcoolique, en donnant du thioxylénol $C^6H^3(CH^3)^2SH$, bouillant à 213-214°.

*Thiopyrocatéchine* $C^6H^4(OH)(SH)$. — On fait réagir le xanthate de potassium sur le chlorure de diazo-o.-phénol (préparé au moyen de l'o.-amidophénol) et l'on soumet le produit brut de la réaction à l'ébullition avec une solution alcoolique de sulfure de sodium ; on isole la thiopyrocatéchine par distillation dans un courant de vapeur ; ce corps bout à 217°.

*Thiohydroquinone* $C^6H^4(OH)(SH)$. — On traite le chlorure de p.-diazophénol par l'éthylxanthate de potassium, et l'on fait bouillir avec de la potasse alcoolique l'huile brunâtre ainsi obtenue. Le produit de cette dernière réaction est privé d'alcool, repris par l'eau, précipité par l'acide carbonique, et redissous dans l'éther ; le résidu de l'évaporation de l'éther est chauffé pendant quelques heures avec du zinc et de l'acide sulfurique, pour réduire le disulfure qu'il renferme; après refroidissement, il se dépose une huile incolore qu'on purifie par dissolution dans l'éther et distillation dans le vide. On obtient facilement une masse cristalline blanche, fusible à 29-30° et distillant à 166-168° sous une pression de 45 millimètres. Ce corps est soluble dans l'eau. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud avec une coloration bleu-verdâtre.

Le *sel de plomb* $[C^6H^4(OH)S]^2Pb$ est un précipité jaune, volumineux, qui ne tarde pas à brunir.

L'*éthoxyphénylmercaptan* $C^6H^4(SH)(OC^2H^5)$ s'obtient en chauffant la thiohydroquinone avec un mélange d'iodure d'éthyle et de potasse alcoolique; il forme des cristaux incolores, fusibles à 40-41°, et distille à 275-277°; il donne avec les sels de plomb un précipité jaune, et s'oxyde à l'air pour former un disulfure.

L'*oxyphénylmercaptide d'éthyle* $C^6H^4(OH)(SC^2H^5)$ prend naissance lorsqu'on chauffe un mélange d'iodure d'éthyle, d'alcool et du sel de plomb de la thiohydroquinone. C'est une masse cristalline incolore, fusible à 40-41°, bouillant à 282-287°, soluble dans les alcalis; il ne donne pas de précipité par les sels de plomb.

L'*acétoxyphénylmercaptan* $C^6H^4(OC^2H^3O)(SH)$ s'obtient en réduisant par le zinc et l'acide sulfurique, à la température de 45°, le disulfure d'acétoxyphényle $[C^6H^4(OC^2H^3O)S]^2$ (voyez plus loin). C'est un liquide incolore, réfringent, bouillant à 275-280°.

Il donne avec les sels de plomb un précipité orangé renfermant $[C^6H^4(OC^2H^3O)S]^2Pb$.

L'*éther diacétique* $C^6H^4(OC^2H^3O)(SC^2H^3O)$ se produit lorsqu'on chauffe à 120-130° un mélange de chlorure d'acétyle et de thiohydroquinone; il cristallise dans l'alcool en petites lamelles nacrées, fusibles à 65,5-66°. Par une longue agitation avec de la potasse diluée, il se saponifie et s'oxyde en donnant le disulfure de p.-oxyphényle.

Le *disulfure de p.-oxyphényle* $[C^6H^4(OH)S]^2$ peut être préparé par l'action de l'air sur une solution alcoolo-ammoniacale de thiohydroquinone; la transformation est rapide si on emploie comme oxydant le chlorure ferrique. Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles jaunâtres, fusibles à 150-151°, solubles dans les alcalis.

Le *disulfure d'acétoxyphényle* $[C^6H^4(OC^2H^3O)S]^2$ prend naissance par l'action du chlorure d'acétyle sur le composé précédent. Il cristallise dans l'alcool en lamelles nacrées, fusibles à 88-89°.

*M.-nitrothiophénol* $C^6H^4(AzO^2)SH$. — On traite par l'éthylxanthate de potassium le chlorure de m.-nitrodiazobenzine; on purifie le produit de la réaction par des lavages à l'acide sulfurique dilué, à la soude et à l'eau, et on le fait bouillir avec de la potasse alcoolique; le produit de la réaction est enfin acidulé par l'acide acétique et épuisé par l'éther ou par la benzine.

Le m.-nitrothiophénol est une huile incristallisable, d'un jaune foncé; il donne par les sels de plomb un précipité jaune.

Les oxydants (ferricyanure, acide nitrique dilué, oxygène atmosphérique) le transforment en *disulfure de m.-nitrophényle* $[C^6H^4(AzO^2)S]^2$, aiguilles jaunâtres, fusibles à 84°.

L'amalgame de sodium convertit une solution alcoolique de disulfure de m.-nitrophényle en *m.-amidothiophénol* $C^6H^4(AzH^2)SH$; ce dernier composé donne avec les sels de plomb un précipité jaune, renfermant $[C^6H^4(AzH^2)S]^2Pb$.

*Disulfure de p.-nitrophényle* $[C^6H^4(AzO^2)S]^2$. — On traite par le xanthate de potassium le chlorure de p.-nitrodiazobenzine; on lave le produit successivement aux acides, puis aux alcalis faibles, et on le fait bouillir avec de la potasse alcoolique. Le disulfure ainsi obtenu cristallise dans l'alcool; il fond à 168-170°.

Traité par la poudre de zinc et l'acide acétique, il donne le *p.-nitrophénylmercaptan* $C^6H^4(AzO^2)SH)$; traité par le zinc et l'acide sulfurique, il fournit le *disulfure de p.-amidophényle* $[C^6H^4(AzH^2)S]^2$.

Le *p.-amidophénylxanthate d'éthyle* $CS(OC^2H^5)(SC^6H^4.AzH^2)$ prend naissance lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré la solution alcoolo-amoniacale du produit brut obtenu par l'action du xanthate de potassium sur le chlorure de p.-nitrodiazobenzine; c'est une masse cireuse, brune, incristallisable. Le *sulfate* correspondant $C^{18}H^{22}Az^2O^2S^4.SO^4H^2$ est un précipité d'un gris jaunâtre. Chauffé avec de la potasse alcoolique, ce corps donne un composé qui paraît être le p.-amidothiophénol.

*Acétyl-p.-amidophénylxanthate d'éthyle*

$$CS(OC^2H^5)(S.C^6H^4.AzH.C^2H^3O).$$

— On traite une solution chlorhydrique d'acétyl-p.-phénylènediamine $C^6H^4(AzH^2)(AzH.C^2H^3O)$ par le nitrite de sodium, et on verse le chlorure diazoïque ainsi obtenu dans une solution tiède (60-70°) de xanthate de potassium. Le précipité est lavé à l'acide chlorhydrique et purifié par dissolution dans l'alcool, précipitation par l'eau, dissolution dans la benzine et précipitation par la ligroïne; on obtient finalement de petites lamelles jaunâtres fusibles à 151°.

Soumis à l'ébullition avec la potasse alcoolique, cet éther donne le *disulfure de p.-acétamidophényle* $[C^6H^4(AzH.C^2H^3O)S]^2$, lamelles gris clair, fusibles à 213-214°.

La réduction de ce disulfure, par la poudre de zinc et l'acide acétique, fournit l'*acétamido-p.-thiophénol* $C^6H^4(AzH.C^2H^3O)SH$

lamelles jaunes fusibles à 163°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine.

Chauffé avec de l'acide sulfurique dilué, le disulfure se convertit en *disulfure de p.-amidophényle* $[C^6H^4(AzH^2)S]^2$; ce dernier corps se dépose à l'état de *sulfate* $C^{12}H^{12}Az^2S^2.SO^4H^2$, précipité blanc cristallin. La base libre fond à 81-82°.

Lorsqu'on traite le disulfure de p.-amidophényle successivement par le nitrite de sodium en solution chlorhydrique, par le xanthate de potassium, puis par la potasse alcoolique, on obtient la *dithiohydroquinone* $C^6H^4(SH)^2$, belles lamelles incolores, fusibles à 98°, sublimables sans altération.

Les oxydants (oxygène atmosphérique, ferricyanure) convertissent cette dithiohydroquinone en un polysulfure $(C^6H^4S^2)^x$, insoluble dans tous les dissolvants; ce composé se décompose sans fondre à 300°; la potasse en fusion le transforme en dithiohydroquinone.

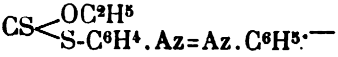
*Diméthyl-p.-amidophénylxanthate d'éthyle*

$$CS(OC^2H^5)[S.C^6H^4.Az(CH^3)^2].$$

— On l'obtient d'après le procédé général, au moyen du chlorure de diméthylamido-p.-diazobenzine. Il forme de grands cristaux jaune clair, fusibles à 54°,5, insolubles dans l'eau, solubles dans les autres réactifs usuels. Chauffé avec de la potasse alcoolique, il donne le disulfure $[C^6H^4.Az(CH^3)^2.S]^2$.

Le *diméthylamido-p.-thiophénol* $C^6H^4.Az(CH^3)^2.SH$ s'obtient en réduisant le disulfure correspondant par l'étain et l'acide chlorhydrique. C'est un liquide jaune clair, bouillant à 259-260°, qui se prend dans un mélange réfrigérant en une masse fusible à 28°,5.

Le *disulfure de tétraméthyldiamidodiphényle* $[C^6H^4.Az(CH^3)^2.S]^2$, obtenu comme on l'a indiqué plus haut, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes et brillantes, fusibles à 118°.

*Azobenzinexanthate d'éthyle*  $CS\begin{matrix}\diagup OC^2H^5 \\ \diagdown S\text{-}C^6H^4.Az{=}Az.C^6H^5\end{matrix}$. — On l'obtient par la méthode générale en traitant le sulfate d'amidoazobenzine du commerce successivement par le nitrite de sodium, puis par le xanthate de potassium. Il cristallise dans la ligroïne en cristaux rouge-cinabre, fusibles à 65°. Le sulfure d'ammonium alcoolique le dédouble en aniline et p.-amidophénylxanthate d'éthyle. La potasse alcoolique donne le *disulfure d'azobenzine*

$$(C^6H^5.Az^2.C^6H^4.S)^2,$$

lamelles jaunes fusibles à 162°.

*Disulfhydrate de biphényle* $\begin{array}{l}C^6H^4\text{-}SH\\ |\\ C^6H^4\text{-}SH\end{array}$. — On traite le sulfate de benzidine par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique, et le produit ainsi obtenu est soumis à l'action du xanthate de potassium à 70°. Ce composé huileux, ainsi préparé, est enfin soumis à l'ébullition avec de la potasse alcoolique; on acidule par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau. On obtient finalement des lamelles argentines, brillantes, fusibles à 176°.

L'*éther diméthylique* $\begin{array}{l}C^6H^4\text{-}SCH^3\\ |\\ C^6H^4\text{-}SCH^3\end{array}$, préparé par l'action du chlorure ou de l'iodure de méthyle sur une solution alcolique du précédent, cristallise en lamelles jaunâtres, fusibles à 184°.

L'*éther diéthylique* $\begin{array}{l}C^6H^4\text{-}SC^2H^5\\ |\\ C^6H^4\text{-}SC^2H^5\end{array}$ forme de belles lamelles d'un blanc d'argent, fusibles à 135°.

*Disulfhydrate d'o.-bicrésyle* $\begin{array}{l}C^6H^3(CH^3)SH\\ |\\ C^6H^3(CH^3)SH\end{array}$. — Même préparation que pour le dérivé biphénylique, en partant du sulfate d'o.-tolidine. Belles lamelles jaunâtres, fusibles à 113°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, les alcalis.

L'*éther diméthylique* fond à 118°.

*Sulfhydrate d'α-naphtyle* $C^{10}H^7\text{-}SH$. — On l'obtient par le procédé général, en partant du chlorure d'α-diazonaphtaline. C'est une huile incolore, à odeur repoussante, bouillant avec décomposition à 285°.

Abandonné au contact de l'air, en solution alcoolo-ammoniacale, ce corps se convertit en *disulfure d'α-napthyle* $(C^{10}H^7.S)^2$, lamelles ou aiguilles incolores, fusibles à 91°.

Le *sulfure d'α-naphtyle* $(C^{10}H^7)^2S$ s'obtient en chauffant le sufhydrate d'α-naphtyle à haute température tant qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique. Il cristallise dans la benzine en aiguilles blanches, fusibles à 107°. Oxydé au bain-marie par le permanganate de potassium en solution acétique, il se convertit en α-naphtylsulfone.

*α-Napthalinexanthate d'éthylesulfonate de potassium*

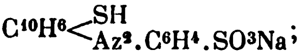
$$CS{<}\begin{array}{l}OC^2H^5\\ S.C^{16}H^6.SO^3K\end{array}$$

— Petites lamelles presque incolores obtenues au moyen du xanthate de potassium et de l'acide *α*-diazonaphtalinesulfonique.

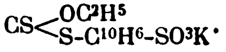
*Disulfure d'acide naphtaline-sulfonique* $[C^{10}H^{6}(SO^{3}H)S]^{2}$. — On obtient le sel de potassium correspondant $C^{20}H^{12}O^{6}S^{4}K^{2}$ par l'ébullition du composé précédent avec de la potasse alcoolique; ce sel est un précipité cristallin d'un jaune clair.

*Sulfhydrate de β-naphtyle* $C^{10}H^{7}.SH$. — Ce produit, obtenu en faisant bouillir avec de la potasse alcoolique le dérivé qui prend naissance par l'action du xanthate de potassium sur le chlorure de β-diazonaphtyle, est le *disulfure de β-naphtyle*, lamelles incolores, fusibles à 136-137°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, et répondant à la formule $(C^{10}H^{7}.S)^{2}$.

Ce sulfure est réduit par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique; on fait cristalliser dans l'éther le produit de la réduction, et on obtient finalement le thionaphtol en lamelles fusibles à 75°.

Traité en solution alcaline et à froid par la quantité calculée d'acide diazobenzinesulfonique, ce thionaphtol fournit un précipité floconneux jaune qui est le *thionaphtolazobenzinesulfonate de sodium*  $C^{10}H^{6}<\begin{matrix}SH\\Az^{2}.C^{6}H^{4}.SO^{3}Na\end{matrix}$; ce sel se décompose par les acides en azote, thionaphtol et acide benzinesulfonique.

*β-Naphtalinexanthate d'éthylesulfonate de potassium*



$$CS<\begin{matrix}OC^{2}H^{5}\\S\text{-}C^{10}H^{6}\text{-}SO^{3}K\end{matrix}\cdot$$

— Lamelles incolores et brillantes, obtenues en traitant par le xanthate de potassium l'acide β-diazonaphtalinesulfonique. Ce sel se dissout en bleu dans l'acide sulfurique concentré et chaud.

*Acide β-thionaphtolsulfonique* $C^{10}H^{6}(SH)(SO^{3}H)$. — Cet acide n'a pas été isolé; mais on obtient son *sel de zinc* $(C^{10}H^{7}O^{3}S^{2})^{2}Zn$ en chauffant pendant quelque temps le disulfure de β-naphtalinesulfonate de potassium avec du zinc et de l'acide sulfurique; ce sel de zinc cristallise en houppes brillantes, extrêmement solubles dans l'eau chaude. Le *sel de plomb* est un précipité orangé.

*Disulfure d'acide β-naphtalinesulfonique* $[C^{10}H^{6}(SO^{3}H)S]^{2}$. — On l'obtient à l'état de sel de potassium en chauffant avec de la potasse alcoolique le β-naphtalinexanthate d'éthylesulfonate de potassium, et en ajoutant de l'acide acétique au produit de la réaction. L'acide libre, isolé de son sel par l'acide sulfurique, cristallise en lamelles presque incolores, très solubles dans l'alcool et dans l'eau. Le *sel de potassium* $[C^{10}H^{6}(SO^{3}K)S]^{2}$ forme des cristaux incolores. Le *sel de plomb* $C^{20}H^{12}O^{6}S^{2}Pb$ est un précipité blanc amorphe.

AD. F.

**Action de l'aniline sur l'hexachlorure de benzine; P. MOHR.** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 22-28). — En chauffant au bain d'huile dans un appareil à reflux un mélange d'hexachlorure de benzine (1 mol.) et d'aniline (4 mol.), l'auteur a obtenu une petite quantité d'un composé cristallisé ayant pour composition $C^{24}H^{21}Az^{3}$. Ce composé peut être obtenu à l'état de pureté par des lavages à l'alcool bouillant, liquide dans lequel il est à peu près insoluble.

A l'état de pureté le nouveau corps se présente en lamelles hexagonales, d'un rouge doré, très solubles dans le chloroforme, la benzine, le toluène, le sulfure de carbone, peu solubles dans l'acétone, l'éther, la ligroïne, insolubles dans l'alcool et dans l'eau. Il se ramollit à 238° et fond à 242°.

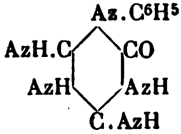
L'auteur lui attribue la structure évidemment fausse

$$C^6H^3(C^6H^5.AzH)^3$$

et lui donne le nom impropre de *triphénylimidobenzine*. La formule de ce corps est sans doute $C^6H^3(AzH.C^6H^5)^3$, et le nom qu'il conviendrait de lui donner, *triphénylamidobenzine*.

Ce corps se décompose à froid par les acides chlorhydrique et azotique concentrés, ainsi que par l'acide sulfurique concentré et chaud : les produits de ces décompositions n'ont pas été isolés à l'état de pureté. A. F.

**Sur la phénylamméline et l'acide phénylisocyanurique; A. SMOLKA et A. FRIEDREICH.** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 1-15). — *Phénylamméline*



— Ce composé peut être obtenu : 1° en chauffant à 150-160° un mélange en proportions moléculaires d'urée et de chlorhydrate de phénylbiguanide :

$$C^2H^6(C^6H^5)Az^5.HCl + CO(AzH^2)^2 = AzH^3 + AzH^4Cl + C^3H^4(C^6H^5)Az^5O ;$$

2° en chauffant à 150-160° un mélange en proportions moléculaires de dicyanodiamide et de phénylurée :

$$C^2H^4Az^4 + CO(AzH^2)(AzH.C^6H^5) = AzH^3 + C^3H^4(C^6H^5)Az^5O ;$$

3° en chauffant à 185-190° un mélange en proportions moléculaires de dicyanodiamide et de diphénylurée symétrique :

$$C^2H^4Az^4 + CO(AzH.C^6H^5)^2 = C^6H^5.AzH^2 + C^3H^4(C^6H^5)Az^5O.$$

Par contre, la réaction du biguanide sur la phénylurée donne seulement de l'amméline et de l'aniline :

$$C^2H^7Az^5.HCl + CO(AzH^2)(AzH.C^6H^5) = AzH^3 + C^6H^5.AzH^2.HCl + C^3H^5Az^5O.$$

La phénylamméline est une poudre blanche insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans les alcalis, peu soluble à chaud dans l'alcool et dans la nitrobenzine.

Chauffée à 150° avec de l'acide chlorhydrique, elle se dédouble en ammoniaque et acide phénylisocyanurique :

$$C^3H^4(C^6H^5)Az^5O + 2H^2O = 2AzH^3 + C^3H^2(C^6H^5)Az^3O^3.$$

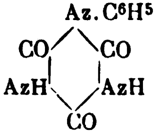
Le *chlorhydrate* $C^3H^4(C^6H^5)Az^5O\text{-}HCl$ s'obtient en dissolvant la phénylamméline dans de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne ; il cristallise par refroidissement en petites aiguilles groupées en étoiles, insolubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^9Az^5O\text{-}HCl)^2PtCl^4$ cristallise en aiguilles jaunes, que l'eau dédouble en ses deux générateurs.

Le *sulfate acide* $C^9H^9Az^5O\text{-}SO^4H^2$, $1/2H^2O$ est une masse cristalline radiée très soluble dans l'eau et fusible avec décomposition à 125-130°.

Le *nitrate* est très soluble et cristallise mal. Il donne, avec le nitrate d'argent, un sel double qui cristallise en belles aiguilles renfermant $C^9H^9Az^5O\text{-}AzO^3Ag$ ; ce dérivé est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

*Acide phénylisocyanurique*



— On le prépare, comme on l'a indiqué plus haut, en chauffant à 150° un mélange de phénylamméline et d'acide chlorhydrique. Il cristallise en aiguilles brillantes, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool chaud, solubles dans les alcalis, fusibles au-dessus de 240°. L'acide chlorhydrique concentré le décompose à 200° en aniline, ammoniaque et acide carbonique :

$$C^9H^7Az^3O^3 + 3H^2O = 3CO^2 + 2AzH^3 + C^6H^5.AzH^2.$$

Le *sel de sodium* est très soluble et cristallise sous la forme d'une masse radiée.

Le *sel de baryum* $(C^9H^6Az^3O^3)^2Ba,3H^2O$ forme des aiguilles soyeuses, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est un précipité non cristallisable.

Le *sel d'argent* $C^9H^6Az^3O^3Ag$ est un précipité cristallin, blanc, insoluble dans l'eau. AD. F.

**Sur l'α- et la β-homobétaïne ; J. WEISS.** [*Arch. der Pharm.* (3), t. **28**, p. 186-192]. — *α-Homobétaïne*

$$(CH^3)^3Az(OH)CH{<}\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\end{matrix}.$$

— L'auteur la prépare en traitant l'α-alanine en solution potassique par un excès d'iodure de méthyle, au bain-marie. Le produit de la réaction est acidulé par l'acide iodhydrique et précipité par l'iodure de potassium ioduré ; le précipité essoré, lavé et séché, est mis en suspension dans l'alcool et traité par l'hydrogène sulfuré : on n'a plus qu'à filtrer et à concentrer pour obtenir l'iodure d'α-homobétaïne sous la forme d'une masse cristalline, brunâtre, déliquescente.

Le *chloroplatinate* $[(CH^3)^3AzCl\text{-}C^2H^4.CO^2H]^2PtCl^4$ cristallise en lamelles orangées, clinorhombiques.

Le *chloraurate* $[CH^3)^3AzCl\text{-}C^2H^4.CO^2H]AuCl^3$ forme de petites lamelles brillantes, d'un jaune d'or.

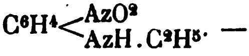
L'action physiologique de l'α-homobétaïne est sensiblement nulle.

*β-Homobétaïne* $(CH^3)^3Az(OH)CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$. — On l'obtient par l'action du β-iodopropionate d'éthyle sur une solution alcoolique de triméthylamine à 50-60°. Le produit de la réaction est repris par l'eau, et la solution mise en digestion avec du chlorure d'argent : on n'a plus qu'à concentrer pour obtenir le *chlorure* sous la forme d'une masse cristalline, incolore, hygroscopique.

Le *chloroplatinate* $[(CH^3)^3AzCl\text{-}C^3H^5O^2]^2PtCl^4$ se présente en cristaux clinorhombiques orangés.

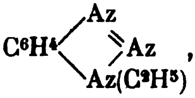
Le *chloraurate* $[(CH^3)^3AzCl\text{-}C^3H^5O^2]AuCl^3$ cristallise en aiguilles ou en lamelles d'un jaune d'or.

L'étude des propriétés physiologiques de la β-homobétaïne n'a pas fourni de résultats bien nets. AD. F.

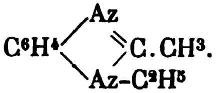
**Sur les alcoyl-o.-phénylènediamines et leurs dérivés ; A. HEMPEL** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **41**, p. 161-179]. — *O.-nitro-éthylaniline*  $C^6H^4{<}\begin{matrix}AzO^2\\AzH.C^2H^5\end{matrix}$. — Ce composé peut être obtenu par l'action de l'éthylamine alcoolique sur l'o.-nitrophénol à 170-180°, ou mieux sur son éther éthylénique à 140°. Purifié par distillation dans un courant de vapeur d'eau, dissolution dans l'acide chlorhydrique et précipitation, il forme un liquide rougeâtre, incristallisable, insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante; il se décompose par la distillation, même dans le vide.

*O.-nitrométhylaniline* $C^6H^4(AzO^2)(AzH.CH^3)$. — Même préparation. Aiguilles rougeâtres fusibles à 26-28°, solubles dans une grande quantité d'eau froide.

*Ethyl-o.-phénylènediamine* $C^6H^4(AzH^2)(AzH.C^2H^5)$. — On l'obtient en réduisant le dérivé nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique: liquide huileux, incolore, bouillant à 248-249° et se colorant à l'air en rouge-cerise.

Traitée en solution sulfurique par le nitrite de potassium, cette base se convertit en *éthylazimidobenzine*  $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}Az\\ \qquad\rangle Az\\ Az(C^2H^5)\end{array}\right.$, huile jaune, soluble dans l'éther, bouillant à 280-281°; ce dérivé est soluble dans les acides, insoluble dans les alcalis.

L'*acétyléthylphénylènediamine* $C^2H^4(AzH.C^2H^3O)(AzH.C^2H^5)$ prend naissance lorsqu'on ajoute la quantité théorique d'anhydride acétique à une solution éthérée de la base. C'est une masse cristalline blanche, fusible à 104°, très soluble dans l'alcool et dans les acides, peu soluble dans l'éther, la benzine, l'eau froide et les alcalis. Au contact de l'air, elle prend une coloration d'un brun rouge. L'acide azoteux est sans action sur elle.

*Éthyléthényl-o.-phénylènediamine*  $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}Az\\ \qquad\rangle C.CH^3\\ Az\text{-}C^2H^5\end{array}\right.$. — Ce composé, qu'on pourrait appeler Az-éthylmésométhylphéno-β-pyrazol, se produit lorsqu'on traite l'éthyl-o.-phénylènediamine par l'anhydride acétique ou par le chlorure d'acétyle, ou encore lorsqu'on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique le dérivé acétylé de l'o.-nitro-éthylaniline. Lamelles rhombiques incolores, fusibles à 179-180°, très solubles dans l'éther, les acides et l'eau bouillante, insolubles dans la benzine, le chloroforme et l'éther de pétrole. Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles.

*O.-nitro-nitroso-éthylaniline* $C^6H^4(AzO^2[Az(C^2H^5)(AzO)]$.— On traite par le nitrite de potassium une solution chlorhydrique d'o.-nitro-éthylaniline. Longues aiguilles jaunes, fusibles à 30°.

Si l'on traite une solution éthérée d'o.-nitro-éthylaniline par l'acide azoteux gazeux, on obtient la dinitro-aniline (1.2.4), fusible à 113-114°

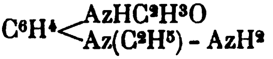
*O.-nitronitrosométhylaniline* $C^6H^4(AzO^2)[Az(CH^3)(AzO)]$. — Aiguilles jaunâtres, fusibles à 36°.

Les alcoyl-o.-nitronitroso-anilines ne peuvent pas être transformées en hydrazines par les réducteurs acides, qui les convertissent en alcoyl-o.-phénylènediamines. On parvient au contraire à effectuer la réaction si l'on emploie l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium et une solution alcoolo-ammoniacale de la nitrosamine.

*O.-amidophényléthylhydrazine* $C^6H^4<\begin{smallmatrix}AzH^2\\ Az(C^2H^5)-AzH^2\end{smallmatrix}$. — Un courant d'hydrogène sulfuré donne dans une solution alcoolo-ammoniacale d'o.-nitronitroso-éthylaniline un précipité de lamelles brillantes, constituant l'*hyposulfite* $C^8H^{13}Az^3.S^2O^3H^2$; ce corps est très soluble dans l'eau. On obtient la base en évaporant à sec les eaux-mères de ce sel, reprenant le résidu de l'évaporation par l'acide chlorhydrique et précipitant par la soude. On peut aussi dissoudre la base nitrosée dans l'alcool, ajouter à la solution du sulfure d'ammonium tant qu'il se dépose du soufre, puis évaporer à sec, reprendre le résidu par l'acide chlorhydrique et précipiter par un alcali.

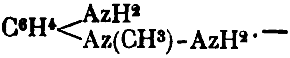
Purifiée par distillation dans un courant de vapeur d'eau, l'hydrazine constitue une huile rougeâtre, très altérable, à odeur de nicotine, soluble dans l'éther, l'alcool et les acides, et se décomposant un peu au-dessus de 100°.

Le *chlorhydrate* $C^8H^{13}Az^3.HCl$ cristallise en lamelles rhombiques d'un brun rougeâtre. Il donne, avec le chlorure de platine, un sel double de la formule $(C^8H^{13}Az^3.HCl)^2PtCl^4$.

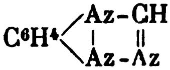
Le *dérivé acétylé*  $C^6H^4<\begin{smallmatrix}AzHC^2H^3O\\ Az(C^2H^5)-AzH^2\end{smallmatrix}$ se produit à l'état de chlorhydrate lorsqu'on mélange des proportions convenables de la base et de chlorure d'acétyle, dissous tous deux dans l'éther : ce chlorhydrate est brun rougeâtre. La base cristallise dans l'éther absolu en aiguilles jaunes, fusibles à 89-91°, déliquescentes, très solubles dans l'alcool et dans les acides.

L'acide sulfurique donne lieu à froid à la réaction suivante :

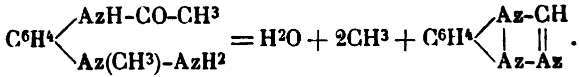
$$2C^6H^4(AzH.C^2H^3O)[Az(C^2H^5)(AzH^2)]+SO^4H^2=Az^2+SO^2+2H^2O+2C^6H^4(AzH.C^2H^3O)(AzH.C^2H^5).$$

*Méthyl-o.-amidophénylhydrazine*  $C^6H^4<\begin{smallmatrix}AzH^2\\ Az(CH^3)-AzH^2\end{smallmatrix}$. — Même préparation que pour le dérivé éthylé. Huile rougeâtre.

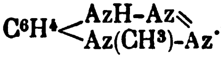
Le *dérivé acétylé* $C^6H^4(AzH.C^2H^3O)[Az(CH^3)(AzH^2)]$ cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 129-131°.

*α-Phénotriazine*  $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}Az-CH\\ \mid\qquad\|\\ Az-Az\end{array}\right.$. — On abandonne pendant quelques jours, dans un dessiccateur, un mélange intime d'anhydride phosphorique et d'acétyl-o.-amidophénylméthylhydrazine; puis on reprend par l'eau, on ajoute un excès de carbonate de sodium et on évapore à sec au bain-marie; en reprenant le produit par de l'éther de pétrole bouillant, on obtient par refroidissement des cristaux jaunes, fusibles à 65-66°, répondant à la formule ci-dessus. Ce corps bout à 238-240°.

L'auteur explique sa production par l'équation suivante :

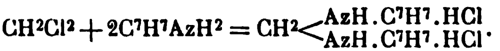


$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}AzH-CO-CH^3\\ \\ Az(CH^3)-AzH^2\end{array}\right. = H^2O + 2CH^3 + C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}Az-CH\\ \mid\qquad\|\\ Az-Az\end{array}\right..$$

*α-Méthylphénotétrazine*  $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}AzH-Az\searrow\\ Az(CH^3)-Az\end{array}\right.$. — On ajoute la quantité théorique de nitrite de sodium à une solution chlorhydrique bien refroidie de méthyl-o.-amidophénylhydrazine, puis on neutralise par le carbonate de sodium et on épuise par l'éther. On obtient ainsi des lamelles nacrées, incolores, fusibles à 62°, très solubles dans l'éther, la benzine, l'alcool chaud, la ligroïne bouillante, les acides minéraux, les alcalis concentrés et chauds.

L'acide nitrique concentré transforme à 80-100° l'α-méthylphénotétrazine en prismes jaune d'or, fusibles à 127°. AD. F.

**Action de la benzylamine sur le chlorure de méthylène ; Ch. KEMPF** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **256**, p. 219 à 232). — Elle donne lieu principalement à la *méthylène-dibenzylamine*, d'après l'équation :



$$CH^2Cl^2 + 2C^7H^7AzH^2 = CH^2\left\langle\begin{array}{l}AzH.C^7H^7.HCl\\ AzH.C^7H^7.HCl\end{array}\right..$$

Le mélange des deux composés, dans les rapports voulus, a été chauffé en tubes scellés, au bain-marie, pendant dix-huit heures. En reprenant le produit, en partie cristallisé, on dissout les cristaux et il reste une huile dense, ainsi que du chlorure de méthylène qui surnage la solution. Cette dernière renferme environ la moitié de la benzylamine employée, à l'état de chlorhydrate. La solution éthérée de la partie huileuse laisse par l'évaporation, après dessiccation sur le chlorure de calcium, une huile à odeur de géranium, très alcaline, d'où se déposent à la longue des cristaux prismatiques de *méthylène-dibenzylamine*, fusibles à 45-46°, distillant à 225-230°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'huile qui baigne ces cristaux est incristallisable;

elle a la composition de la méthylène-benzylamine, mais paraît être un mélange de diverses bases méthyléniques qui n'ont pu être séparées. Elle paraît due à une réaction trop prolongée, car on ne l'observe pas si on arrête l'opération après douze heures.

La production de méthylène-dibenzylamine libre, au lieu de son chlorhydrate, résulte d'une réaction secondaire :

$$CH^2(C^7H^7AzH.HCl)^2 + 2C^7H^7AzH^2 = CH^2(C^7H^7AzH)^2 + 2C^7H^7AzH^2.HCl.$$

Le *chlorhydrate de méthylène-dibenzylamine* $C^{15}H^{18}Az^2(HCl)^2$ cristallise par refroidissement en lamelles clinorhombiques incolores, fusibles à 240-242°. Le *bromhydrate* est en lamelles soyeuses; l'*iodhydrate* forme des lamelles clinorhombiques, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le *nitrate* est amorphe et déliquescent. Le *sulfate neutre* $C^{15}H^{18}Az^2.SO^4H^2 + 2H^2O$ cristallise en prismes clinorhombiques efflorescents. Le *phosphate* $C^{15}H^{18}Az^2(PO^4H^3)^2$ est en aiguilles anhydres, fusibles à 228-233°. Le *chloroplatinate* se précipite en lamelles jaunes; le *chloraurate* en aiguilles. L'*oxalate* acide $C^{15}H^{18}Az^2(C^2O^4H^2)^2$ forme des cristaux incolores fusibles à 133-136°. Le *picrate* se précipite en aiguilles jaunes, c'est le sel le moins soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'action de l'azotite de potassium sur le chlorhydrate paraît donner l'azotite; néanmoins la distillation du produit avec l'eau n'a pas fourni de base nitrosée, mais des produits de décomposition, notamment de la benzylamine et de la méthylène-dibenzylamine.

ED. W.

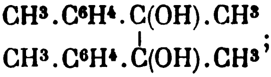
**Recherches sur les acétones mixtes grasses-aromatiques et sur leur oxydation par le permanganate de potassium ; Ad. CLAUS** [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2), t. **41**, p. 396-414]. — L'auteur croit pouvoir formuler la règle suivante : lorsqu'on soumet à l'oxydation, par le permanganate de potassium à froid et avec certaines précautions, les acétones mixtes grasses aromatiques, substituées dans le noyau aromatique par un radical alcoolique, situé lui-même en position ortho par rapport au carbonyle, on les convertit toujours en acides α-cétoniques, quel que soit le nombre des atomes de carbone de la chaîne grasse unie au carbonyle, et que cette chaîne soit primaire ou secondaire.

*Méthyl-p.-crésylcétone* $CH^3.C^6H^4.CO.CH^3$. — Préparée au moyen du chlorure d'acétyle, du toluène et du chlorure d'aluminium, cette acétone est un liquide incolore, mobile, réfringent, bouillant à 222°. Sa densité à 13° est 1,013. L'oxydation par l'acide nitrique, l'acide chromique ou le permanganate fournit un mélange d'acides p.-toluique et téréphtalique.

La *dibromométhyl-p.-crésylcétone* $C^7H^7.CO.CHBr^2$ cristallise en belles lamelles incolores, non sublimables, fusibles à 97°, peu solubles dans l'alcool. Oxydée par l'acide nitrique, elle fournit également les acides téréphtalique et p.-toluique. Traitée par la potasse alcoolique, elle perd ses deux atomes de brome et se convertit en un composé qui est l'*aldéhyde crésylglyoxylique* $C^7H^7.CO.CHO$, ou un polymère de ce corps; ce composé cristallise dans l'alcool en mamelons qui fondent à 170° et qui se subliment sous la forme d'aiguilles incolores.

La *méthyl-p.-crésyl-carboxime* $C^7H^7.C(AzOH).CH^3$ cristallise en lamelles hexagonales jaunâtres, fusibles à 88°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

L'*hydrazide* $C^7H^7.C(Az^2H.C^6H^5).CH^3$ forme de beaux prismes incolores et brillants, fusibles à 95°.

Soumise à l'action de l'amalgame de sodium en présence d'alcool à 70 0/0, la méthyl-p.-crésylcétone fournit la *pinacone* correspondante  $\begin{array}{l} CH^3.C^6H^4.C(OH).CH^3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH^3.C^6H^4.C(OH).CH^3 \end{array}$; cette dernière cristallise en grandes lamelles hexagonales, fusibles à 90°, extrêmement solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, non sublimables.

La distillation de la méthyl-p.-crésylcétone sur de la poudre de zinc fournit un mélange d'hydrocarbures, qui n'ont pu être isolés à l'état de pureté; la réduction par la poudre de zinc et la potasse, ou par le zinc et l'acide chlorhydrique, n'a pas fourni de résultats bien nets: la réduction par l'acide iodhydrique a fourni du p.-éthyltoluène.

Si l'on chauffe à 70° un mélange de méthyl-p.-crésylcétone et d'acide sulfurique concentré, il se fait subitement une vive réaction; en opérant avec les précautions convenables, on obtient une petite quantité d'aiguilles blanches, qui se subliment dans le col du ballon, et qui paraissent constituer la *phorone* correspondant à l'acétone employée. Ce corps a pour formule $C^{27}H^{26}O$; il fond à 168° et est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Si l'on opère sans précaution, on n'obtient qu'un charbon brillant et léger, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

Si l'on traite la méthyl-p.-crésylcétone par un courant de gaz chlorhydrique sec et qu'on abandonne ensuite le produit à lui-même, on voit se déposer au bout de quelques jours des cristaux constituant le *tri-p.-crésylbenzène symétrique* $C^6H^3(C^7H^7)^3$.

Purifié par lavage à l'alcool et cristallisation dans le chloroforme, cet hydrocarbure se présente en lamelles fusibles à 171° et se décomposant vers 220°.

Le *dérivé tribromé* $C^{27}H^{21}Br^{3}$ cristallise dans le sulfure de carbone en aiguilles incolores fusibles à 212°.

Le *dérivé trinitré* $C^{27}H^{21}(AzO^{2})^{3}$ est une poudre cristalline, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone; il commence à se décomposer vers 160°.

Oxydé par l'acide nitrique ($d = 1{,}1$) à 160-180°, le tricrésylbenzène se convertit en *acide benzène-tribenzoïque* $C^{6}H^{3}(C^{6}H^{4}.CO^{2}H)^{3}$. Ce dernier est une poudre cristalline presque incolore, qui se sublime sans fondre à 280°, en donnant de belles aiguilles blanches. Le *sel neutre de potassium* $C^{27}H^{15}O^{6}K^{3}$ est une masse confusément cristalline, soluble dans l'alcool et dans l'eau; les *sels monacide* $C^{27}H^{16}O^{6}K^{2}$ et *diacide* $C^{27}H^{17}O^{6}K$ sont peu solubles dans l'eau. Le *sel neutre d'ammonium* cristallise en croûtes jaunâtres très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

*Méthyl-xylyl-cétone* $C^{6}H^{3}(CH^{3})^{2}_{(1.2)}\text{-}CO_{(4)}\text{-}CH^{3}$. — Liquide huileux, incolore et très réfringent, bouillant à 243°, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique.

L'*oxime* cristallise dans l'éther en aiguilles incolores fusibles à 89-90°.

L'*hydrazide* forme des cristaux incolores fusibles à 113°.

Réduite par la poudre de zinc et la potasse alcoolique, la méthyl-xylyl-cétone fournit le *carbinol* correspondant :

$$C^{6}H^{3}(CH^{3})^{2}\text{-}CHOH\text{-}CH^{3},$$

liquide huileux, bouillant à 255-260°.

La réduction par l'acide iodhydrique et le phosphore fournit le diméthyl-éthylbenzène $C^{6}H^{3}(CH^{3})^{2}(C^{2}H^{5})$.

L'oxydation par le permanganate au 1/500 fournit l'*acide m.-p.-diméthyl-benzoïque* (ou p.-xylique), fusible à 163°.

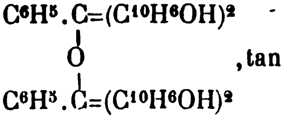
Traitée par le gaz chlorhydrique, la xylylméthylcétone laisse déposer au bout de quelques jours des aiguilles presque incolores, fusibles à 113°, très solubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool, et ayant pour formule $C^{20}H^{22}O$; dans certaines conditions mal déterminées on a obtenu une seule fois un composé fusible à 173° et ayant pour composition $C = 93{,}8$; $H = 7{,}4$.

*Cymyl-méthyl-cétone* $C^{6}H^{3}(C^{3}H^{7})_{(1)}(CH^{3})_{(2)}(CO\text{-}CH^{3})_{(4)}$. — Liquide bouillant à 256-260°, qui se convertit par les oxydants en acide méthylisophtalique $C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{2}_{(1.3)}(CH^{3})_{(6)}$.

AD. F.

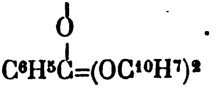
**Sur les combinaisons du chlorure de benzényle avec les phénols; O. DŒBNER** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **257**, p. 56 à 75). L'auteur a fait connaître il y a dix ans (*Bull.*, t. **36**, p. 393) les combinaisons (*benzéines*) fournies par le phénol. On obtient de semblables benzéines avec les phénols dont l'hydrogène *para* (à l'égard de OH) n'a pas été substitué; ainsi avec l'o.- et le m.-crésol, la pyrocatéchine, la résorcine, mais non avec le p.-crésol et l'hydroquinone.

CHLORURE DE BENZÉNYLE ET NAPHTOLS; **O. DŒBNER** (p. 56 à 60). — Le naphtol α contenant un atome H para donne l'anhydride d'α-naphtolbenzéine



$$\begin{array}{l}C^6H^5.C{=}(C^{10}H^6OH)^2\\ \qquad\quad |\\ \qquad\quad O\\ \qquad\quad |\\ C^6H^5.C{=}(C^{10}H^6OH)^2\end{array}$$

, tandis qu'avec le β-naphtol, qui ne présente pas d'hydrogène dans la position para, l'hydrogène éliminé est celui de l'hydroxyle et le produit formé est



$$\begin{array}{l}C^6H^5C{=}(OC^{10}H^7)^2\\ \qquad\ |\\ \qquad\ O\\ \qquad\ |\\ C^6H^5C{=}(OC^{10}H^7)^2\end{array}$$

. Ces deux dérivés sont sans doute formés par l'action des alcalis, de l'eau ou de l'alcool sur les produits immédiats de la réaction $C^6H^5.CCl{<}\begin{matrix}C^{10}H^6OH\\C^{10}H^6OH\end{matrix}$ et $C^6H^5.CCl{<}\begin{matrix}OC^{10}H^7\\OC^{10}H^7\end{matrix}$.

α-*Naphtolbenzéine*. — On chauffe au bain-marie 1 molécule $C^6H^5.CCl^3$ avec 2 molécules d'α-naphtol jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique; puis l'on reprend le produit par de la soude étendue; enfin on précipite la solution, qui est d'un vert foncé, par HCl. La naphtolbenzéine se précipite en flocons bruns, incristallisables, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, avec une coloration jaune rouge; elle fond dans l'eau bouillante. Elle donne des combinaisons salines avec les acides et avec les alcalis. Ce sont des précipités verts, obtenus en ajoutant à la solution alcoolique un acide concentré ou une solution alcoolique d'alcali.

Le β-*naphtol* fournit avec le chlorure de benzényle un composé indifférent, insoluble dans l'alcool et cristallisant dans la nitrobenzine bouillante en aiguilles blanches, fusibles au delà de 350° et distillant sans décomposition notable. La potasse fondue ne l'attaque pas; l'acide sulfurique concentré le dédouble en acide benzoïque et β-naphtol. Il est isomérique avec la naphtol-benzéine α $C^{54}H^{38}O^5$.

PYROGALLOLBENZÉINE; **O. DŒBNER** et **A. FŒRSTER** (p. 60 à 68). — La combinaison du pyrogallol avec le trichlorure de benzényle ne s'effectue qu'à 160°; quand il ne se dégage plus de gaz HCl, on fait bouillir le produit avec de l'eau qui laisse la benzéine sous forme d'une poudre brune, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique chaud. Elle s'en sépare en petits cristaux verts, à éclat mordoré, en forme de bateaux. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme bouillant, ainsi que dans une solution d'acétate de sodium. Elle est soluble dans les alcalis caustiques, moins dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins. Ses solutions neutres sont d'un bleu violet, qui vire au bleu barbeau par un très léger excès d'alcali. — La pyrogallolbenzéine $C^{38}H^{24}O^{11}$ séchée à l'air renferme $5H^2O$; elle est anhydre à 110°. Sa solution ammoniacale neutre donne, avec la plupart des solutions métalliques, des laques violettes.

Traitée par les anhydrides ou les chlorures d'acides, elle fixe quatre résidus d'acides :

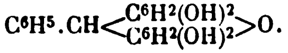
Le *dérivé tétracétylé* $C^{38}H^{20}O^{11}(C^2H^3O)^4$ cristallise dans l'alcool en cristaux d'un rouge clair, fusibles à 208°.

Le *dérivé tétrabenzoylé* $C^{38}H^{20}O^{11}(C^7H^5O)^4$ cristallise en prismes rouges à reflets verts, fusibles à 251°.

Le *dérivé tétravalérylique* $C^{38}H^{20}O^{11}(C^5H^9O)^4$ fond à 227-228° et cristallise en aiguilles rouges avec reflets verdâtres.

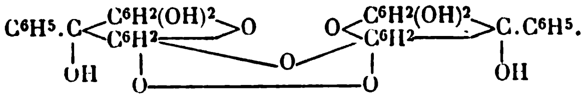
Traitée par le zinc en poudre et l'acide acétique, la pyrogallolbenzéine donne un produit d'hydrogénation $C^{19}H^{14}O^5 + 3H^2O$ qui cristallise dans l'acide acétique à 12 0/0 en une poudre rougeâtre, ou, si la solution est étendue, en longues aiguilles, d'abord incolores, mais qui deviennent rouges au contact de l'air.

L'hydrodérivé paraît avoir pour constitution



$$C^6H^5.CH{<}{\substack{C^6H^2(OH)^2\\C^6H^2(OH)^2}}{>}O.$$

Quant à la *pyrogallolbenzéine*, les auteurs la représentent par la formule

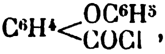
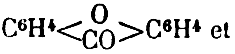


SUR L'O.-CRÉSOLBENZÉINE; **G. SCHRŒTER** (p. 68-75). — Préparée comme les autres benzéines, cette matière colorante se dépose en croûtes cristallines rouges lorsqu'on chauffe, avec de l'acide sulfurique étendu, le produit brut dissous dans une solution étendue de bisulfite de sodium. Elle est soluble dans l'acide acétique, l'alcool, l'éther, peu dans la benzine bouillante. Les alcalis la dissolvent avec une couleur rouge violacé, qui disparaît peu à peu à l'air. Elle fond à 220-225°. Elle a pour composition $C^{21}H^{20}O^{3}$, soit $C^{6}H^{5}.C(OH)(C^{7}H^{6}OH)^{2}$.

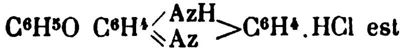
*Réduction de la crésolbenzéine. Dioxydiméthyltriphénylméthane* $C^{21}H^{20}O^{2}$, soit $C^{6}H^{5}.CH(C^{7}H^{6}OH)^{2}$. On fait bouillir la benzéine avec une solution d'acide sulfureux, jusqu'à ce que la saturation par la soude ne donne plus de coloration violette. Le produit de réduction se dépose par le refroidissement; l'alcool aqueux l'abandonne en aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à 170-171°, peu solubles dans l'eau, solubles dans les alcalis; cette solution rougit à l'air. Le *dérivé acétylé* $C^{21}H^{18}O^{2}(C^{2}H^{3}O)^{2}$ du produit de réduction cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres, fusibles à 94°. Le *dérivé benzoylé* $C^{21}H^{18}O^{2}(C^{7}H^{5}O)^{2}$ est en lamelles blanches, fusibles à 91°,5. Le *dibromure* $C^{21}H^{18}O^{2}Br^{2}$, obtenu par l'action du brome en solution acétique sur le produit de réduction, se dépose en longues aiguilles orangées, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 130°. Le *dérivé dinitré* $C^{21}H^{18}O^{2}(AzO^{2})^{2}$ a été préparé en ajoutant goutte à goutte 2 molécules d'acide azotique fumant à une solution acétique refroidie de 1 molécule du composé $C^{21}H^{20}O^{2}$. Il se dépose par l'addition d'eau en lamelles d'un jaune pâle, qui fondent à 127°.

L'o.-crésolbenzéine est dédoublée par la potasse en fusion en benzine et *diméthyldioxybenzophénone* $CO(C^{7}H^{6}OH)^{2}$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 138° et se volatilisant déjà en partie avant cette température.

Le métacrésol fournit une benzéine analogue à la précédente; mais le paracrésol donne avec le chlorure de benzényle un composé incolore à caractère d'éther. ED. W.

**Sur l'acide phénylsalicylique; C. ARBENZ** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **257**, p. 76 à 87). — Cet acide a été obtenu par M. Graebe en traitant le salol par le sodium (t. **50**, p. 570). L'auteur a suivi la même méthode en n'opérant que sur 10 grammes de salol à la fois; le rendement est alors de 20 à 25 0/0. Traité par $PCl^{5}$ à 0°, il donne une huile, sans doute  $C^{6}H^{4}<\begin{matrix}OC^{6}H^{5}\\COCl\end{matrix}$, qui se dédouble à chaud en *xanthone*  $C^{6}H^{4}<\overset{O}{\underset{CO}{}}>C^{6}H^{4}$ et HCl; sous l'action de IH à 180° et, plus lentement, de HCl, il y a de même production de xanthone.

Le *phénylsalicylate d'ammonium* $C^{6}H^{4}(OC^{6}H^{5})CO^{2}(AzH^{4})$ cristallise en longs prismes, fusibles à 130° et se décomposant ensuite; distillé, il fournit de l'oxyde de phényle.

Le *sel de potassium* est en grands rhomboèdres. Le *sel de calcium* $(C^{13}H^9O^3)^2Ca + 2H^2O$ cristallise par refroidissement en aiguilles; le *sel de baryum* renferme $1H^2O$. L'*éther méthylique* et l'*éther éthylique* distillent au delà de 360°. L'*éther phénylique* $C^6H^5O.C^6H^4.CO^2C^6H^5$ cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 109°. L'*amide* $C^6H^5O.C^6H^4.COAzH^2$ cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 131°, distillables sans décomposition; $PCl^5$ la convertit en xanthone. L'*anilide* $C^6H^5O.C^6H^4.CO.AzHC^6H^5$, obtenue en chauffant à 110°, molécule par molécule, l'acide phénylsalicylique et l'aniline, puis ajoutant 1 tiers de molécule $PCl^3$ et chauffant à 130°, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 97°, distillables sans décomposition. La *nitranilide*, préparée de même, fond à 121° et cristallise en aiguilles jaunes. Réduite par l'étain et HCl, elle donne une *anhydrobase*, dont le chlorhydrate  $C^6H^5O\ C^6H^4{<}\substack{AzH\\ Az}{>}C^6H^4.HCl$ est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. La base libre se sépare en fines aiguilles, fusibles à 147°, par l'addition de ligroïne à sa solution éthérée.

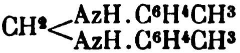
*Acide dinitrophénylsalicylique.* — On introduit l'acide phénylsalicylique dans 5 fois son poids d'acide azotique fumant refroidi à 0°, puis on précipite par l'eau. Pour le purifier, on le fait bouillir avec du carbonate de baryum; le dinitrophénylsalicylate de baryum, très peu soluble dans l'eau froide, cristallise par refroidissement, tandis qu'il reste du nitrosalicylate en dissolution. L'acide dinitré libre fond à 153° et cristallise dans la benzine en aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme. Le *sel de baryum* $[C^{13}H^7O^3(AzO^2)^2]^2Ba + 4H^2O$ est en lamelles jaunes, solubles dans l'alcool absolu; 100 parties d'eau à 17° en dissolvent 0,267 partie. Le *sel de calcium* (avec $4H^2O$) est plus soluble. Le *sel d'argent* $C^{13}H^7O^3(AzO^2)^2Ag$ cristallise en fines aiguilles, fusibles dans l'eau bouillante. L'*éther méthylique* cristallise en prismes, fusibles à 126°; l'*éther éthylique* fond à 76°; l'*amide*, à 166°.

L'acide azotique fumant convertit à chaud l'acide dinitré en acide nitrosalicylique $(CO^2H)_1(OH)_2(AzO^2)_5$ et dinitrophénol 1.2.4. L'acide sulfurique concentré le transforme à 150° en β-*dinitroxanthone*, fusible à 259°.

Le brome en excès agit sur l'acide phénylsalicylique en présence de l'eau à 150°, pour donner le *dérivé tribromé* $C^{13}H^7Br^3O^3$, qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, fusibles à

176°. Son *éther* cristallise en prismes et fond à 67°. L'acide sulfurique concentré le convertit à 150° en *tribromoxanthone* peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone, sublimable en aiguilles. ED. W.

**Action du chlorure de méthylène sur la para- et l'ortho-toluidine ; H. GRÜNHAGEN** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **256**, p. 285-313). — Cette réaction donne pour chacune de ces toluidines deux bases méthyléniques isomères, l'une liquide, l'autre solide ; la p.-toluidine donne en outre une base diméthylénique.

La p.-toluidine pure (4 moléc.) a été chauffée en tubes scellés, au bain-marie, avec 1 moléc. de chlorure de méthylène. La moitié de la solution est convertie en chlorhydrate, l'autre moitié en *méthylène-p.-toluidine*  $CH^2<\begin{matrix}AzH.C^6H^4CH^3\\AzH.C^6H^4CH^3\end{matrix}$ qui imprègne à l'état oléagineux le chlorhydrate cristallisé. L'huile séparée des cristaux abandonne peu à peu l'isomère solide, qu'on peut isoler également par l'éther, dans lequel il est peu soluble.

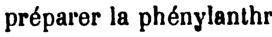
La méthylène-p.-toluidine *liquide* est une huile épaisse brune, se concrétant par le froid et distillant avec décomposition au delà de 360°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc.; elle ne distille pas avec la vapeur d'eau. Soluble dans $SO^4H^2$ concentré avec une fluorescence verte, elle n'est que difficilement soluble dans HCl étendu, le chlorhydrate étant décomposé par l'eau. Ce sel est amorphe, même lorsqu'il est obtenu en faisant passer un courant de gaz HCl dans la solution benzénique de la base ; les autres sels sont également amorphes, y compris le chloroplatinate et le chloraurate $(C^{15}H^{18}Az^2.HCl)^2PtCl^4$ et $C^{15}H^{18}Az^2.HCl.AuCl^3$.

La base *solide* est amorphe, jaunâtre, fusible à 156° et distille au delà de 360° en se décomposant. La nature de son isomérie avec la base liquide est encore problématique. Les sels de la base solide sont amorphes et peu stables. Le *chlorhydrate* $C^{15}H^{18}Az^2.2HCl$ est une poudre jaune, soluble dans l'alcool et dans l'eau. Le *chloroplatinate* $C^{15}H^{18}Az^2.2HCl.PtCl^4$ est une poudre brune, ainsi que le chloraurate. L'*oxalate* $C^{15}H^{18}Az^2.2C^2O^4H^2$ se sépare en croûtes cristallines.

*Diméthylène-di-p.-toluidine* $CH^3.C^6H^4Az<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}>Az.C^6H^4CH^3$. Cette base est quelquefois contenue à l'état de chlorhydrate, accompagnant celui de p.-toluidine, dans le produit de la réaction ; on la sépare de la toluidine mise en liberté en distillant celle-ci avec la vapeur d'eau. Elle cristallise dans l'alcool bouillant en petits sphéroïdes, qui se ramollissent à 80° et fondent à 90°. Insoluble dans l'eau, elle se dissout aisément dans les acides. Le *chlorhydrate* $C^{16}H^{18}Az^{2}.2HCl$ cristallise en petites sphères à structure radiée, solubles dans l'eau et dans l'alcool; il en est de même du *bromhydrate*. Le *chloraurate* est un précipité cristallin. Le *sulfate* $C^{16}H^{18}Az^{2}.SO^{4}H^{2}$ cristallise en lamelles confuses. L'acide azoteux transforme la base en *dérivé nitrosé* $C^{16}H^{17}(AzO)Az^{2}$, soluble dans l'alcool et dans l'éther. C'est une poudre légère, jaunâtre; son *chloroplatinate* $(C^{16}H^{17}Az^{3}O.HCl)^{2}PtCl^{4}$ est un précipité cristallin.

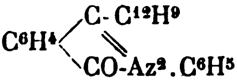
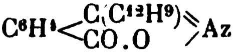
La *méthylène-diorthotoluidine liquide* $C^{15}H^{18}Az^{2}$ est une huile d'un rouge brun distillant à 350° en se décomposant, non volatile avec la vapeur d'eau. Ses sels sont amorphes. La base *solide* constitue un sédiment cristallin, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther; l'alcool bouillant l'abandonne en prismes de 1 millimètre environ, du type orthorhombique (déterminations de M. Kalkowski). La base fond à 135° et se décompose par la distillation. Ses sels sont solubles dans l'eau, assez stables et cristallisent en agrégations mamelonnées. Les sels étudiés sont le *chlorhydrate* $C^{15}H^{18}Az^{2}.2HCl$, le *bromhydrate* (2HBr), le *sulfate* $C^{15}H^{18}Az^{3}.SO^{4}H^{2}$, le *phosphate* $C^{15}H^{18}O^{2}.2PO^{4}H^{3}$, les *oxalates* $C^{15}H^{18}Az^{2}.3C^{2}O^{4}H^{2}$ et $2C^{2}O^{4}H^{2}$, l'*acétate*. L'acide azoteux n'a fourni que des produits bruns et résineux. ED. W.

**Sur quelques dérivés du diphényle; Jos. KAISER** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **257**, p. 95 à 102). — Le but de l'auteur était de préparer la phénylanthraquinone en partant du diphényle. L'action de l'anhydride phtalique sur le diphényle, d'après la méthode de MM. Friedel et Crafts, lui a fourni l'*acide diphénylphtaloylique*



$C^{6}H^{4}<\begin{matrix}CO.C^{6}H^{4}.C^{6}H^{5}\\ CO^{2}H\end{matrix}$

. On ajoute peu à peu 4 parties de chlorure d'aluminium à un mélange, chauffé au bain-marie, de 6 parties de diphényle et de 3 parties d'anhydride phtalique; le produit brut est épuisé par l'eau chaude, additionnée de HCl, pour éliminer $Al^{2}Cl^{6}$ et l'acide phtalique, puis dissous dans le carbonate de sodium et reprécipité par HCl. L'acide, purifié enfin par son sel de calcium, est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, la benzine, le chloroforme, l'éther, et cristallise en aiguilles incolores qui fondent à 220°. Il se dissout dans $SO^{4}H^{2}$ avec une couleur rouge; après avoir été chauffée à 100°, la solution sulfurique n'est plus précipitée par l'eau. Cet acide diphénylphtaloylique n'a pas pu être converti en phénylanthraquinone.

La *diphénylphtaloylate de calcium* $(C^{20}H^{13}O^3)^2Ca$ se dépose à l'état cristallin de sa solution concentrée chaude ; le ***sel d'argent*** est un peu soluble dans l'eau bouillante. L'***éther méthylique*** est une poudre cristalline blanche (dans la ligroïne), fusible à 85-90°. La *phénylhydrazone*  $C^6H^4\left<\begin{array}{l}C\text{-}C^{12}H^9\\ \quad\ \| \\ CO\text{-}Az^2.C^6H^5\end{array}\right.$ cristallise dans l'alcool en fines aiguilles qui fondent à 192-194°, insoluble dans les alcalis bouillants. L'*acétoxime*  $C^6H^4\left<\begin{array}{l}C(C^{12}H^9)\\CO.O\end{array}\right>Az$ est en lamelles fusibles à 180°, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans le chloroforme.

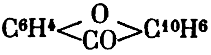
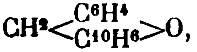
*Acides o. et p.-diphénylcarbonique.* — Ils ont été préparés, d'après la méthode de M. Sandmeyer, en partant des nitrodiphényles *o.* et *p.* en passant par les dérivés amidés et diazoïques, traitant ces derniers par le cyanure cupropotassique, et enfin saponifiant les cyanures ainsi produits. L'auteur a analysé le précipité rouge formé par le chlorure cuivreux avec le chlorure de diazodiphényle et lui a trouvé pour composition $(C^{12}H^9Az^2Cl)^2Cu^2Cl^2$. Les acides diphénylcarboniques obtenus présentaient les caractères de l'acide ***para*** décrit par M. G. Schultz et *ortho* de MM. Fittig et Ostermayer.

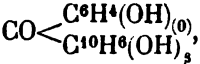
Le *p.-oxydiphényle* fusible à 164-165°, dérivé de l'acide parasulfonique (Latschinoff), est identique avec celui que fournit le p.-amidodiphényle ; ce dernier fond à 160-162°, et non à 150-151°, comme l'a indiqué M. Hübner. ED. W.

**Nouvelle réaction du tannin; C. BŒTTINGER** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **256**, p. 341-345). Lorsqu'on fait bouillir une solution de tannin avec de la phénylhydrazine, dans le rapport de 2 : 1 ou plutôt de 1 : 1, ou qu'on chauffe ces deux corps sans eau à 100°, dans le rapport de 1 : 2, il y a dégagement de $CO^2$ et il se produit un mélange de divers composés solubles dans l'éther et dans l'eau chaude. L'addition ménagée de soude détermine la séparation de phénylhydrazine et une coloration bleu vert, qui ne tarde pas à passer au jaune. Le composé auquel est due cette réaction a pu être isolé en acidulant par HCl et précipitant d'abord par l'ammoniaque la matière colorante qui l'accompagne, évaporant la solution, reprenant le résidu par l'alcool et ajoutant de l'éther à la solution alcoolique, pour séparer le chlorhydrate de phénylhydrazine ; le corps en question reste dissous. Il cristallise dans l'eau en rosettes incolores, fondant à 112° et se décomposant à 130-140°.

ED. W.

**Oxydation de l'acide gallique et des tannins; C. BOETTINGER** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **257**, p. 248 à 252). — L'oxydation à froid, par l'acide azotique, du rouge et du phlobaphène de l'écorce de chêne, fournit, outre $CO^2$ et $C^2O^4H^2$, plusieurs acides séparables par leurs sels calciques, dont le rendement ne dépasse pas 6 0/0. L'acide gallotannique donne les mêmes produits, ainsi que le tannin et l'acide gallique. Ces derniers donnent notamment un sel calcique soluble et un autre sel peu soluble; ce dernier donne une quantité de calcium correspondant au trioxyglutarate + $H^2O$ : le sel soluble a, d'après le dosage de celui-ci, la composition du trioxybutyrate. Les dérivés acétylés de l'acide gallotannique et du rouge de chêne et le phlobaphène du chêne donnent les mêmes sels. ED. W.

**Sur les phénonaphtoxanthones α et β et sur la méthylxanthone; E. PHOMINA** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **257**, p. 87 à 95). — La *β-phénonaphtoxanthone*  $C^6H^4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CO}}{>}C^{10}H^6$ dérive du salicylate de β-naphtyle comme la xanthone du salol, comme l'ont montré MM. Graebe et Feer. La distillation avec la poudre de zinc fournit l'*oxyde de β-naphtylène-phénylène-méthane*  $CH^2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4}{C^{10}H^6}}{>}O$, qui se présente en lamelles jaunes, fusibles à 80°, solubles dans l'alcool. La réduction par IH et le phosphore à 150° donne naissance, comme produit principal, à l'hexahydrure de naphtaline.

La phénonaphtoxanthone β, comme la xanthone, ne se combine pas à l'hydroxylamine. Fondue avec la potasse ou chauffée à 200° avec de la potasse alcoolique, elle est convertie en *o.-β-dioxyphénylnaphtylcétone*  $CO{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4(OH)_{(0)}}{C^{10}H^6(OH)_{\beta}}}$, composé cristallisable dans l'alcool et fusible à 168-169°. Le *sel potassique* $C^{17}H^{10}O(OK)^2$ cristallise en aiguilles jaunes; l'*éther diméthylique* cristallise en lamelles incolores, fusibles à 66-68°; l'*éther diéthylique* fond à 138-141°. Cet éther, obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le composé potassique, est accompagné d'un composé cristallisé, fusible à 115-121°, qui paraît être un anhydride de l'éther monoéthylique $(C^{17}H^{10}O)^2(O)(OC^2H^5)^2$.

Le *dérivé diacétylé* $C^{17}H^{10}O(C^2H^3O^2)^2$ fond à 107-108° et cristallise dans l'alcool en lamelles incolores. La dioxycétone fournit avec l'hydroxylamine l'*acétoxime* HOAz $C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4.OH}{C^{10}H^6.OH}}$, cristallisable dans la benzine et dans l'alcool; les cristaux brunâtres fondent à 187-188°.

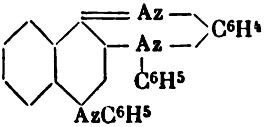
La *phénylhydrazone* $C^6H^5.Az^2H=C(C^6H^4OH)(C^{10}H^6OH)$, fournie par l'action de la phénylhydrazine en excès, cristallise dans la benzine en cristaux transparents, qui deviennent opaques par la dessiccation.

L'*α-phénonaphtoxanthone* donne, par l'action de la poudre de zinc, le composé α $CH^2<^{C^6H^4}_{C^{10}H^6}>O$, fusible à 174-175°. Traitée par la potasse, elle fournit la *dioxyphénylnaphtylcétone* o.-α $CO<^{C^6H^4(OH)_{(o)}}_{C^{10}H^6(OH)_{\alpha}}$, cristallisant difficilement dans l'alcool, fusible à 103-106°, dont les sels alcalins sont incristallisables. L'*éther méthylique* $C^{17}H^{10}O(OCH^3)^2$ est une poudre cristalline soluble dans l'alcool et dans la benzine, fusible à 64-66°; l'*éther éthylique* fond à 135-137°. L'*acétoxime* est une poudre jaunâtre, fusible à 195-196°; la phénylhydrazone correspondante cristallise difficilement.

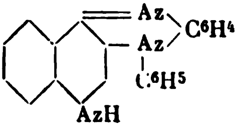
MÉTHYLXANTHONE $C^6H^4<^{O}_{CO}>C^6H^3.CH^3$. — Les dérivés correspondant à ceux des phénonaphtoxanthones sont tous oléagineux.

ED. W.

**Recherches sur les indulines ; O. FISCHER et Ed. HEPP** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **256**, p. 233 à 263). — Les auteurs ont décrit récemment [*Bull.* (3), t. **1**, p. 660], sous le nom de *rosinduline*, une matière colorante



qui est, en réalité, le dérivé *phénylé* d'un corps



auquel ils réservent actuellement le nom de *rosinduline*, pouvant fournir d'autres dérivés analogues à la *phénylrosinduline*.

On prépare la rosinduline proprement dite $C^{22}H^{15}Az^3$ en chauffant à 160-170° sous pression 1 partie de chlorhydrate de benzolazo-α-naphtylamine avec 2 parties d'aniline et 4 parties d'alcool

$$C^6H^5.Az^2.C^{10}H^6AzH^2.HCl + C^6H^5AzH^2 = C^{22}H^{15}Az^3\cdot HCl + AzH^3 + H^2$$

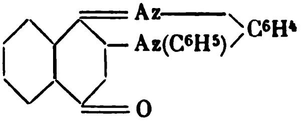
(l'hydrogène ne se dégage pas, mais convertit une partie du dérivé diazoïque en dérivé hydrazoïque). Après avoir distillé l'alcool, puis l'aniline dans un courant de vapeur d'eau, on épuise le produit par l'eau bouillante ; on filtre après quelques jours la résine qui se sépare, puis on précipite la solution par NaCl après l'avoir acidulée par HCl ; le chlorhydrate de rosinduline se sépare alors en longues aiguilles rouges à reflets verts, renfermant $C^{22}H^{15}Az^3.HCl+3,5H^2O$ (le résidu de l'épuisement par l'eau cède à l'alcool un composé $C^{22}H^{14}Az^2O$, fusible à 259°). La rosinduline libre cristallise dans l'éther en lamelles bronzées, fusibles à 198-199°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine ; ses solutions absorbent $CO^2$ de l'air.

*Ethylrosinduline* $C^{24}H^{19}Az^3$. — On la prépare de même en partant de la benzolazo-α-éthylnaphtylamine. Prismes mordorés fusibles à 184°. Comme la rosinduline, elle se dissout dans $SO^4H^2$ avec une couleur verte qui vire au rouge par l'addition d'eau ; leur solution alcoolique offre une fluorescence jaune ; la solution alcoolique de leurs sels est rouge.

Le composé $C^{22}H^{14}Az^2O$, signalé plus haut, est un produit de dédoublement de la rosinduline par HCl

$$C^{22}H^{15}Az^3 + H^2O = C^{22}H^{14}Az^2O + AzH^3.$$

Les auteurs le nomment *rosindone* et lui assignent la formule

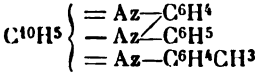


(tables hexagonales rouges fusibles à 259°). Distillée avec de la poudre de zinc dans un courant d'hydrogène, la rosindone est dédoublée en benzine et *α-naphtophénazine* $C^{16}H^{10}Az^2$.

La *phénylinduline*, déjà décrite, s'obtient facilement en chauffant à 140-150° un mélange de 1 partie de chlorhydrate d'azobenzol-α-naphtylamine et 4 parties d'aniline ; après quatre à cinq heures, on traite le produit par la soude, on distille l'aniline et on épuise le résidu par l'alcool bouillant. Il est essentiel de porter le mélange immédiatement à 140-150°. Si l'on maintient le mélange, renfermant en outre du chlorhydrate d'aniline à 110°, on n'obtient que peu de matière colorante ; mais, même en chauffant ensuite à 150°, le produit est surtout formé de *tétranilidonaphtaline* $C^{34}H^{28}Az^4$, fusible à 191° (voir plus loin).

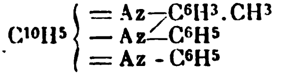
Chauffée à 200° avec HCl concentré et un peu d'acide acétique, elle se dédouble en aniline et rosindone ; inversement cette dernière est convertie en phénylrosinduline lorsqu'on la chauffe avec du chlorhydrate d'aniline.

*P.-crésylrosinduline* $C^{29}H^{21}Az^3$. — Obtenue en remplaçant l'aniline par la p.-toluidine, elle cristallise en aiguilles bronzées fusibles à 212-213°. On obtient son isomère l'*iso-p.-crésylrosinduline* en lamelles bronzées fusibles à 231-232°, en chauffant le chlorhydrate de benzolazo-p.-crésyl-α-naphtylamine avec de l'aniline et de l'alcool. Ces isomères sont représentés par les formules



$$C^{10}H^5\left\{\begin{array}{l}=Az-C^6H^4\\-Az-C^6H^5\\=Az-C^6H^4CH^3\end{array}\right.$$

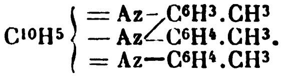
et



$$C^{10}H^5\left\{\begin{array}{l}=Az-C^6H^3.CH^3\\-Az-C^6H^5\\=Az-C^6H^5\end{array}\right.$$

Le premier est dédoublable en rosindone et p.-toluidine, le second en *méthylrosindone* et aniline. La méthylrosindone cristallise dans le toluène bouillant en lamelles métalliques brunes, fusibles à 255°.

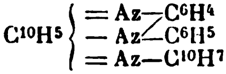
*Triméthylphénylrosinduline*



$$C^{10}H^5\left\{\begin{array}{l}=Az-C^6H^3.CH^3\\-Az-C^6H^4.CH^3.\\=Az-C^6H^4.CH^3\end{array}\right.$$

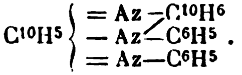
— On l'obtient à l'aide de la nitroséthyle-α-naphtylamine et de la toluidine ; elle cristallise dans le toluène en lamelles bronzées d'un rouge noir. Elle est accompagnée de *tri-p.-crésylnaphtaline* 1.2.4 $C^{10}H^5(AzHC^6H^4.CH^3)^3$, qui cristallise en aiguilles blanches, rougissant à l'air, fusibles à 159-160°. Son oxydation, par HgO ou par l'acide chromique en solution acétique, la convertit en triméthylphénylrosinduline et, comme produit intermédiaire, en *toluidonaphtoquinoneditoluide* $C^{31}H^{27}Az^3$, lamelles orangées fusibles à 147°.

*Napthyl-* et *isonaphtylrosinduline*



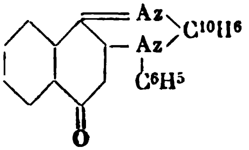
$$C^{10}H^5\left\{\begin{array}{l}=Az-C^6H^4\\-Az-C^6H^5\\=Az-C^{10}H^7\end{array}\right.$$

et



$$C^{10}H^5\left\{\begin{array}{l}=Az-C^{10}H^6\\-Az-C^6H^5\;.\\=Az-C^6H^5\end{array}\right.$$

— On les obtient en chauffant à 160-170° la phénylazo-α-dinaphtylamine avec de l'aniline et de l'alcool, ou bien à 110-120° la nitroso-α-dinaphtylamine avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline. La première est insoluble dans l'alcool et cristallise dans le toluène en aiguilles noires fusibles à 247° ; la seconde, soluble dans l'alcool, fond à 256° et cristallise en lamelles d'un rouge foncé. L'acide chlorhydrique dédouble la première en rosindone et naphtylamine, la seconde en aniline et un dérivé de la *diphénylnaphtazine*, soit



composé qui cristallise en tables hexagonales rouges, fusibles à 295° ; ses solutions rouges offrent une fluorescence jaune.

PRODUITS SECONDAIRES. — Parmi ces produits se trouve la *tétranilidonaphtaline* signalée plus haut et la *trianilidonaphtaline*. La formation de cette dernière s'explique très bien, en admettant qu'il se forme transitoirement de l'anilidonaphtoquinonedianile, qui se dédouble ensuite en phénylrosinduline et trianilide

$$2C^{10}H^5(AzC^6H^5)^2AzHC^6H^5 = \text{Phénylrosinduline} + C^{10}H^5.(AzHC^6H^5)^3.$$

Quant à la tétranilide, elle se forme par l'action de l'aniline sur le même produit transitoire

$$C^{10}H^5(AzC^6H^5)^2AzHC^6H^5 + C^6H^5AzH^2 = C^{10}H^4(AzHC^6H^5)^4.$$

La *trianilidonaphtaline* cristallise dans l'alcool ou la benzine additionnée de ligroïne en aiguilles fusibles à 148°. Ses solutions ont une fluorescence bleuâtre. Oxydée, elle donne facilement la phénylrosinduline avec un produit intermédiaire jaune, fusible à 140°, cristallisé en prismes, et qui paraît être l'anilidodianile. L'oxydation de la *tétranilidonaphtaline* par l'oxyde de mercure donne, entre autres produits, une substance orangée, cristallisable, fusible à 169°; de l'*anilidophénylrosinduline* $C^{34}H^{24}Az^4$, qui cristallise dans l'alcool ou la benzine en lamelles bronzées fusibles à 192° ; un produit bleu, qui paraît être la *dianilidonaphtoquinone*. Le composé fusible à 169°, qui est le premier terme de l'oxydation, a pour composition $C^{36}H^{26}Az^4$ ou $C^{36}H^{24}Az^4$, soit

$$C^{10}H^4(AzH.C^6H^5)^2(AzC^6H^5)^2 \quad \text{ou} \quad C^{10}H^4(AzC^6H^5)^4.$$

Dans la préparation de la phénylrosinduline à 150°, le rendement en matière colorante est de 70 0/0. Les produits secondaires sont, dans ce cas : le *naphtoquinonedianile* $C^{10}H^6(AzC^6H^5)^2$, que l'alcool bouillant enlève au produit brut en même temps que la *dianilidonaphtaline* 1.4. Le premier cristallise dans la benzine en lamelles d'un jaune d'or, qui fondent à 187°, peu solubles dans l'alcool. La deuxième cristallise en prismes incolores fusibles à 144°. Ces corps sont accompagnés d'un produit brun cristallisable dans la benzine, fusible à 171° et dédoublable par des cristallisations réitérées en phénylrosinduline et α-naphtoquinonedianile.

Appendice. — L'*azobenzoléthyl-α-naphtylamine* cristallise en tables ou en prismes rouges à reflets bleuâtres, fusibles à 76°, solubles dans l'alcool et dans la benzine, ainsi que dans $SO^4H^2$ avec une couleur rouge violet.

L'*azobenzolphényl-α-naphtylamine* cristallise en lames écarlates fusibles à 151°, solubles dans $SO^4H^2$ avec une couleur bleue. L'*azobenzol-p.-crésyl-α-naphtylamine*, peu soluble dans l'alcool, cristallise en lamelles rouges fusibles à 144°. La solution sulfurique est bleue. L'*azobenzol-α-dinaphtylamine* fond à 128° et cristallise en prismes orangés ; solution sulfurique bleue.

Azophénine. — Les recherches récentes de MM. Nietzki et Schmidt, Nietzki et Hagenbach, ont établi que l'azophénine est la *dianilidoquinonedianile* symétrique $C^6H^2(AzC^6H^5)^2_{(1.4)}(AzHC^6H^5)^2_{(2.5)}$; elle se forme notamment par l'action de l'aniline sur la *diamidoquinonediamide* correspondante $C^6H^2(AzH)^2(AzH^2)^2$. Les auteurs, ayant tenté sans résultat l'oxydation de l'azophénine, ont entrepris des recherches sur les dérivés de la toluquinonanilide, mais également sans succès. La *ditoluidotoluquinone*

$$CH^3.C^6H.O^2.(AzHC^7H^7)^2,$$

obtenue en faisant bouillir une solution alcoolique de toluquinone avec de la p.-toluidine, cristallise en aiguilles feutrées jaunes, fusibles à 241°. L'*anilidotoluquinonanile* $C^{19}H^{16}Az^2O$, résultant de l'action du chlorure stanneux sur la dianilidotoluquinonanile, cristallise en aiguilles rouges et fond à 151°.

En réduisant l'azophénine par l'étain et HCl en présence d'acide acétique, on obtient le chlorhydrate de *diphényldiamidophénol* $C^6H^3(OH)_{(1)}(AzHC^6H^5)^2_{(2.4)}HCl$ en aiguilles jaunâtres, fondant à 192° en se décomposant. L'acide chlorhydrique dédouble l'azophénine à 160° en différents corps, entre autres l'*anilidoquinonedianile* $C^6H^3(AzC^6H^5)AzHC^6H^5$, cristallisable dans l'esprit de bois en aiguilles brunes, fusibles à 230°. ED. W.

**Recherches sur la pyridine et sur ses relations avec la quinoléine, l'isoquinoléine et les alcaloïdes; A. EDINGER** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **41**, p. 341-360]. — Le chlorobenzylate de pyridine, traité par le chlorure de platine en solution aqueuse, donne un chloroplatinate anhydre $(C^5H^5Az.C^7H^7Cl)^2PtCl^4$, fusible à 221°. Si l'on opère la précipitation en solution alcoolique, on obtient un sel double fusible à 199°

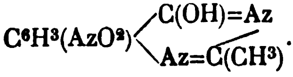
et renfermant $(C^5H^5Az.C^7H^7Cl)^2PtCl^4 + {}^1/_3C^2H^6O$. Ces deux sels cristallisent en petites aiguilles presque insolubles à l'ébullition dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on traite le chlorobenzylate de pyridine par l'oxyde d'argent humide, on obtient une solution très alcaline, renfermant l'hydrate d'ammonium quaternaire correspondant ; cette solution attire l'acide carbonique de l'air et donne un carbonate cristallisé; additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorure de platine anhydre, elle donne le chloroplatinate anhydre et fusible à 220°.

Si l'on décompose le chlorobenzylate de pyridine par la potasse, on obtient une base différente de la précédente ; elle est soluble dans l'éther et se résinifie rapidement à l'air sans former de carbonate ; elle donne, en solution alcoolique, par l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine, le chloroplatinate fusible à 199° et renfermant de l'alcool de cristallisation.

Il résulte de ce qui précède que le chlorobenzylate de pyridine se comporte vis-à-vis de l'oxyde d'argent et des alcalis à la façon des dérivés alcoylés de l'isoquinoléine, de la papavérine et des alcaloïdes du quinquina, et non à la manière des dérivés de la quinoléine elle-même. L'auteur conclut de là que le noyau pyridique contenu dans la quinoléine doit avoir une autre formule de structure que le noyau pyridique libre, ou que le noyau pyridique des alcaloïdes sus-mentionnés. AD. F.

**Dérivés nitré et chlorés de la β-méthyl-δ-oxyquinazoline ; H. DEHOFF** [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2), t. **41**, p. 368]. — L'o.-anhydroacétyl-o.-amidobenzamide, traitée par l'acide nitrique fumant et rouge, fournit la *nitro-β-méthyl-δ-oxy-quinazoline* (ou *nitrophénomésométhyl-α-oxy-paradiazine*



$C^6H^3(AzO^2)\begin{cases}C(OH)=Az\\Az=C(CH^3)\end{cases}$. Ce dérivé est une poudre microcristalline jaune, douée de propriétés acides.

Le *dérivé méthylé* $C^9H^6Az^2O^3.CH^3$ cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 165°.

En chauffant l'o.-anhydroacétyl-o.-amidobenzamide à 170° avec du perchlorure de phosphore, on obtient des aiguilles blanches fusibles à 124-125° et ayant pour formule $C^9H^4Cl^4Az^2$. Traité par la potasse caustique, ce corps se convertit en prismes jaunes fusibles à 206-207° et renfermant $C^9H^5Cl^3Az^2O$ ; ce dernier fournit un dérivé éthylé $C^{11}H^9Az^2Cl^3O$, qui cristallise en aiguilles blanches fusibles à 75°. AD. F.

**Recherches sur les principes immédiats du quassia amara L. et du Picræna excelsa Linds ; F. MASSUTE.** [*Arch. d. Pharm.*, (3), t. **28**, p. 147-171]. — Après avoir cherché à préparer le quassia par la méthode successivement employée par M. Christensen (*Bull.* (2), t, **38**, p. 662), puis par MM. Oliveri et Denaro (*Bull.* (2), t. **44**. p. 302 ; t. **45**, p. 691), l'auteur s'est arrêté au procédé suivant :

Le bois est pulvérisé, épuisé à la température de 50-60° par l'alcool à 90° ; la solution alcoolique ainsi obtenue est acide ; on la neutralise par la magnésie calcinée, puis on filtre et on évapore. Le résidu de l'évaporation est repris par le chloroforme ; la solution chloroformique est évaporée et le résidu repris par un mélange à poids égaux d'alcool et d'éther ; cette nouvelle solution est évaporée, et le résidu repris par l'alcool absolu : la solution, additionnée avec précaution d'éther absolu, donne peu à peu un précipité cristallin. En appliquant ce traitement au quassia amara, on obtient la quassine ; avec le picræna excelsa on obtient la picrasmine.

La *quassine* (6 gr. pour 41 kil. de bois) peut être scindée par des cristallisations dans l'alcool en 4 fractions fondant à 210-211° ; 215-217° ; 221-226 et 239-246°. La fraction 215-217° aurait pour formule $C^{35}H^{46}O^{10}$ ; la fraction 221-226°, $C^{37}H^{50}O^{10}$ ; les deux autres n'ont pu être analysées faute de matière. Ces diverses substances présentent les propriétés décrites par M. Christensen ; elles donnent en outre toutes les réactions générales des alcaloïdes, bien qu'elles soient entièrement exemptes d'azote. Contrairement aux résultats obtenus par MM. Oliveri et Denaro, elles ne réduisent pas la liqueur de Fehling.

La *picrasmine* se scinde également par cristallisation en deux fractions : l'une, fusible à 204°, se présente en aiguilles ayant pour formule $C^{35}H^{46}O^{10}$ ; l'autre, fusible à 209-210°, forme des prismes ayant pour formule $C^{36}H^{48}O^{10}$.

Chauffée à 80° avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, la picrasmine fusible à 204° donne des résines et de l'*acide picrasmique* $C^{33}H^{42}O^{10},5H^{2}O$ ; celui-ci cristallise, par concentration et addition d'eau, en longs prismes fusibles à 130-231°, solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'eau. La solution aqueuse de l'acide réduit le nitrate d'argent ammoniacal et précipite en blanc les sels de plomb. Le *sel de baryum* cristallise en aiguilles d'un jaune d'or ; d'après sa composition l'acide picrasmique serait bibasique.

Traitée par l'acide iodhydrique par la méthode de Zeisel, la picrasmine fusible à 204° donne une quantité d'iodure de méthyle correspondant à 2 méthoxyles dans la molécule. AD. F.

**Sur les principes immédiats de l'anisodus luridus; C. SIEBERT.** [*Arch. d. Pharm.*, (3), t. **28**, p. 145]. — L'auteur a constaté que l'anisodus luridus, traité par l'alcool au moment de la floraison, cède à ce dissolvant de l'hyoscyamine; après la maturation de la graine, on n'obtient plus d'hyoscyamine, mais de l'atropine. AD. F.

---

## CHIMIE INDUSTRIELLE.

---

**Procédé de conservation de l'eau oxygénée; C. T. KINGZETT.** (Eng. Pat., n° 15993, 5 novembre 1888. *J. of. ch. Ind.*, 1890, p. 101). — Pour donner plus de stabilité à l'eau oxygénée, l'auteur propose d'ajouter à la solution de ce corps 1 0/0 environ des produits suivants : alcool, acide acétique, chloral, chloroforme, glycérine. L'alcool est le produit qui donne les meilleurs résultats. A. et P. B.

**Fabrication industrielle de l'eau oxygénée; A. BOURGOUGNON** (*Zeit. f. angew. Chemie,* 1890, p. 272). — Dans la fabrication industrielle de l'eau oxygénée, il importe d'hydrater préalablement le bioxyde de baryum.

Pour cela l'auteur mélange peu à peu le bioxyde de baryum finement pulvérisé avec de l'eau et laisse en contact pendant trois à quatre heures en agitant fréquemment. On a alors une bouillie épaisse de bioxyde de baryum.

L'auteur attaque le bioxyde de baryum par l'acide fluorhydrique; l'opération se fait dans un vase doublé de plomb; on y introduit la solution d'acide fluorhydrique qu'on maintient, par addition de glace, à une température qui ne doit pas dépasser 10°. On ajoute la bouillie de bioxyde de baryum par portions de 1$^{kil}$,5 à 2 kilogrammes au plus, en agitant constamment. Tout le bioxyde est introduit ainsi dans l'espace de deux heures et on continue l'agitation pendant quatre heures. On laisse ensuite déposer le fluorure de baryum qui a pris naissance dans la réaction et on décante le liquide clair. Il doit être légèrement acide et renferme en dissolution la plupart des impuretés du bioxyde de baryum brut (oxyde de fer, etc.). On sature alors la liqueur avec la quantité nécessaire de bioxyde de baryum. Quand la saturation est atteinte, la liqueur se décolore brusquement par suite de la précipitation du peroxyde et autres bases en dissolution. On filtre ensuite rapidement pour séparer l'excès de bioxyde de baryum et éviter la décomposition de l'eau oxygénée. Mais comme les bulles de gaz font remonter le dépôt à la surface, il faut d'abord siphonner le liquide pour que le filtre puisse fonctionner rapidement. Après filtration, l'eau oxygénée est additionnée d'une petite quantité d'acide sulfurique en excès, de façon à éliminer la baryte en dissolution, puis on laisse déposer une nuit et on siphonne la solution claire d'eau oxygénée.

Les précipités sont lavés à l'eau et passés au filtre-presse, et les eaux de lavage rentrent dans le travail.

D'après l'auteur, 30 kilogrammes de bioxyde de baryum traités ainsi par $12^{kil},5$ d'acide fluorhydrique à 33 0/0 en présence de 200 litres d'eau peuvent fournir environ 200 litres d'eau oxygénée.

A. et P. B.

**Appareil pour la production de l'ozone; E, FAHRIG** et **H, BILLING** (Eng. Pat., n° 16139, 7 novembre 1888, *J. of. ch. Ind.*, 1890, p. 101). — L'auteur a pour but la production de l'ozone par électrisation de l'air. Il fait passer un courant d'air pur et sec entre deux lames métalliques ondulées très rapprochées. Ces deux lames sont mises en communication avec les fils d'une machine dynamo-électrique à courants alternatifs.

A. et P. B.

**Préparation de l'oxygène au moyen du ferricyanure de potassium**; **G. KASSNER** (*Chem. Zeit.*, t. **13**, p. 1302-1338; *J. of Ch. Ind.*, 1890, p. 108). — On sait que le ferricyanure de potassium en solution alcaline constitue un agent oxydant énergique. L'auteur pense que si ce sel était à un prix moins élevé, on pourrait avantageusement l'employer pour le blanchiment des fibres textiles.

Lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à une solution alcaline de ferricyanure de potassium, on obtient un dégagement d'oxygène. La réaction se ferait en deux phases et pourrait être formulée ainsi :

$$Fe^2(CAz)^6(KCAz)^6 + 2KHO = 2Fe(CAz)^2(KCAz)^4 + O + H^2O,$$
$$O + H^2O^2 = O^2 + H^2O.$$

On peut utiliser cette réaction pour obtenir un dégagement d'oxygène tout à fait pur.

L'auteur trouve ce procédé préférable à celui indiqué par Göhring (*Chem. Zeit.*, t. **18**, p. 660), qui consiste à traiter l'eau oxygénée par le bioxyde de manganèse, et à celui de Lindner qui fait réagir l'acide sulfurique sur un mélange de permanganate de potasse et d'eau oxygénée.

Il recommande les proportions suivantes : 58 grammes de ferricyanure de potassium pour 100 centimètres cubes d'eau oxygénée à 3 0/0; ce mélange fournit 2 litres d'oxygène pur.

A. et P. B.

**Nouveau procédé de fabrication du ferricyanure de potassium**; **G. KASSNER** (*Chem. Zeit.*, t. **18**, p. 1701). — On emploie généralement le chlore pour transformer le ferrocyanure de potassium en ferricyanure de potassium, et cela surtout à cause du prix peu élevé de ce produit, mais ce procédé présente certains inconvénients. Il faut d'abord avoir soin de ne faire arriver que la quantité exactement nécessaire de chlore pour produire la transformation, l'excès de chlore pouvant décomposer une partie du ferricyanure formé. En outre, pendant l'oxydation, il se produit quelquefois des explosions, dues probablement à la formation de chlorure d'azote.

On peut éviter ces inconvénients en employant du bioxyde de plomb comme agent oxydant. Jusqu'à présent le prix élevé de ce produit ne permettait pas de l'employer industriellement. Mais l'auteur a montré qu'on l'obtenait dans des conditions avantageuses en grillant au rouge sombre de l'oxyde ou du carbonate de plomb avec du carbonate de calcium (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. **3**, p. 659). Le plombate de calcium ainsi obtenu peut servir à opérer la transformation. Dans ce cas, de la potasse est mise en liberté, et pour que la réaction soit complète, il est nécessaire de la saturer, mais pour cela l'acide carbonique suffit.

Le procédé indiqué par l'auteur consiste à traiter une solution de ferrocyanure de potassium par du plombate de calcium en faisant passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique. La réaction peut être ainsi formulée :

$$2Fe(CAz)^2(KCAz)^4 + PbO^2(CaO)^2 + 4CO^2 = Fe^2(CAz)^6(KCAz)^6 + K^2CO^3 + PbCO^3 + 2CaCO^3.$$

Le précipité formé de carbonate de calcium et de carbonate de plomb est séparé, et par un simple grillage, on régénère le plombate de calcium. La liqueur renferme du ferricyanure de potassium avec du carbonate de potassium.

L'auteur croit que les emplois du ferricyanure de potassium, en solution alcaline, comme agent oxydant, seront beaucoup plus nombreux quand on le livrera à un prix moins élevé.

A. et P. B.

**Nouveau procédé pour l'analyse volumétrique du ferricyanure de potassium; G. KASSNER.** [*Arch. d. Pharm.* (3) t. **28**, p. 182-186]. — L'auteur propose de réduire le ferricyanure par l'eau oxygénée, suivant l'équation

$$Fe^2Cy^{12}K^6 + H^2O^2 + 2KOH = H^2O + O^2 + 2FeCy^6K^4$$

et de doser ensuite, au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium, le ferrocyanure qui a pris naissance.

A cet effet, le ferricyanure est dissous dans l'eau et additionné d'un excès de potasse, puis d'eau oxygénée jusqu'à ce que la couleur du ferricyanure ait disparu. On fait alors bouillir la liqueur alcaline, pour détruire l'excès d'eau oxygénée, on laisse refroidir, on acidule par l'acide sulfurique et on procède au titrage par le permanganate.

AD. F.

**Procédé de dosage de l'acide acétique basé sur la marche de la distillation; J. WILSON** (*J. of Ch. Ind.*, 1890, p. 18). — L'auteur a cherché à appliquer la méthode de M. Duclaux pour le dosage des acides gras volatils à l'analyse des acétates du commerce, des vinaigres, etc.

M. Duclaux a montré que lorsqu'on distille une liqueur renfermant plusieurs acides gras volatils, chacun d'eux se comporte comme s'il était seul, et de la marche des nombres qui représentent la quantité du mélange passée dans chacune des prises successives, on peut, par comparaison avec les nombres caractéristiques de chaque acide, déduire la nature et la proportion approximative des acides mélangés.

En solution dans l'eau, les acides, dont le point d'ébullition est le plus élevé, distillent d'abord en plus grande quantité que les acides plus volatils, tels que l'acide acétique et l'acide formique.

M. Duclaux a trouvé que si on distille 110 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'acide acétique dans un ballon de 250 à 300 centimètres cubes, les 100 premiers centimètres cubes distillés (soit les 10/11) renfermaient 79,8 0/0 de l'acide total.

L'auteur a fait ses expériences dans une cornue de 250 centimètres cubes en communication avec un condenseur; il opère sur 110 centimètres cubes de solution dont il distille 100 centimètres cubes; il titre les liquides distillés au moyen d'une liqueur alcaline titrée au 1/2 normale avec la phtaléine du phénol comme témoin.

En opérant sur des solutions plus ou moins concentrées d'acide acétique pur, il a trouvé dans les 100 centimètres cubes distillés des nombres variant de 82.56 à 83.52 0/0 de l'acide total.

Sur trois échantillons de vinaigre contenant de 4,406 à 4,75 0/0 d'acide acétique, il a trouvé ainsi dans les 100 centimètres cubes distillés 3,70 à 3,97 0/0, soit de 82,96 à 83,58 0/0 de l'acide total.

Les vinaigres du commerce renferment de 2,5 à 3,7 0/0 de matières minérales, mais qui ne paraissent pas modifier la marche de la distillation.

Le tableau suivant résume les expériences relatives à l'influence des sels neutres, chlorure de sodium et sulfate de soude, sur la marche de la distillation.

| ACIDE acétique 0/0. | QUANTITÉ DE SEL pour 100 centimètres cubes. | ACIDE ACÉTIQUE distillé dans les 10/11. | QUANTITÉ 0/0 d'acide distillé dans les 10/11. |
|---|---|---|---|
| 11.26 | 5gr NaCl | 10.47 | 92.77 |
| » | 10gr NaCl | 10.92 | 96.76 |
| » | 5gr $SO^4Na^2.10H^2O$ | 9.75 | 86.39 |

Les matières fixes contenues dans le liquide tendent donc à élever la quantité d'acide acétique qui passe à la distillation. L'auteur a étudié de même l'influence de l'acide phosphorique; il agit dans le même sens. Ainsi, 100 centimètres cubes de solution d'acide acétique à divers degrés de concentration, ayant été additionnés de 10 centimètres cubes d'une solution d'acide phosphorique (220 grammes d'acide cristallisé dans 200 centimètres cubes d'eau), il trouva dans les 100 premiers centimètres cubes passés à la distillation, de 97,88 à 98,51 0/0 de l'acide acétique total.

L'auteur a essayé ensuite, par ce procédé, les acétates du commerce. Il prend un poids d'acétate représentant toujours à peu près la même quantité d'acide acétique, par exemple 2gr,5 d'acétate de potasse qu'il dissout dans 250 centimètres cubes d'eau. Il introduit dans son appareil 100 centimètres cubes de cette solution avec 10 centimètres cubes de la solution précédente d'acide phosphorique et distille les 10/11 du mélange. Il dose enfin la quantité d'acide acétique contenu dans le liquide distillé au moyen de la liqueur de soude.

Il a opéré ainsi sur les acétates de potasse, de soude, de chaux, de cuivre, de chrome, d'alumine, etc., et, pour se rendre compte de la proportion d'acide obtenue dans les 10/11, il continue la distillation en ajoutant de l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus acide.

Il a trouvé que pour ces différents acétates on obtenait, en distillant les 10/11 du liquide comme il vient d'être dit, de 94,65 à 98,9 0/0 de l'acide acétique total. Il admet comme moyenne 95,99.

En prenant comme base ce coefficient 95,99, on peut calculer la teneur réelle de l'échantillon en acide acétique d'après le titre des 10/11 distillés. L'auteur montre que les résultats ainsi obtenus sont très rapprochés des nombres théoriques. A. et P. B.

## CHIMIE ANALYTIQUE.

**Sur le dosage de l'acide azotique par le procédé Schulze-Tiemann; L. SPIEGEL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1361). — L'auteur fait remarquer que, dans le procédé Schulze-Tiemann (Schlœsing), pour le dosage de faibles quantités de nitrates, on arrive à éliminer complètement l'erreur provenant de l'introduction d'air à la faveur du courant d'anhydride carbonique, en préparant ce gaz au moyen de marbre en petits fragments et laissant perdre les premières portions de $CO^2$ pendant une demi-heure. Il convient aussi d'employer des réactifs privés d'air par l'ébullition.

L'auteur modifie comme il suit le ballon où se fait la réaction : le bouchon n'est percé que de deux trous, l'un pour le tube adducteur, l'autre pour l'entonnoir. Ce dernier, de forme globulaire, reçoit dans sa douille l'extrémité du tube adducteur d'anhydride carbonique, laquelle s'y ajuste par une surface rodée ; c'est donc cette extrémité de tube qui remplace le robinet destiné à l'admission de la solution de nitrate. (Voir la figure dans le mémoire original.) L. B.

**Méthode de dosage de l'anhydride carbonique; O. PETERSSON** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1402). — La substance renfermant de l'acide carbonique est introduite dans un ballon; celui-ci est ensuite entièrement rempli d'eau acidulée. L'appareil étant mis par un joint hermétique en relation avec un tube mesureur, on fait bouillir le liquide du ballon, on mesure le gaz, puis, avec une solution de potasse, on absorbe l'anhydride carbonique et on mesure de nouveau le volume restant. Tel est le principe de la méthode, qui n'a rien de nouveau assurément; mais certains détails expérimentaux méritent d'être rapportés ici; le mémoire original renferme, en outre, un dessin de l'appareil.

Le ballon à réaction se remplit d'eau acidulée par une tubulure latérale; l'ébullition s'y fait sous pression réduite, comme il sera dit plus loin, ce qui facilite le départ des gaz. De plus, pour aider au dégagement des dernières portions de $CO^2$ et empêcher les soubresauts, on ajoute un fragment de fil de fer qui dégage des bulles d'hydrogène au contact de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu; dans le cas où l'on se sert de l'acide azotique, on emploie un fil d'aluminium mis au contact d'un fil de platine.

Le ballon communique par un tube capillaire avec le tube mesureur, lequel est placé dans un manchon plein d'eau à température connue. Au moyen d'un entonnoir suspendu et d'un tube en caoutchouc pleins de mercure, on peut à volonté faire varier la pression du gaz dans le mesureur. Ce dernier peut, par deux robinets, être mis en relation soit avec l'atmosphère, soit avec un tube d'Orsat garni d'une lessive de potasse.

Pour opérer, après avoir chargé le ballon, on le chauffe doucement et on recueille une portion de l'anhydride carbonique avec les gaz dissous dans le liquide, et aussi de l'hydrogène; cessant de chauffer, on mesure sous la pression atmosphérique, on absorbe $CO^2$ avec le tube d'Orsat, puis on mesure de nouveau et, s'il est nécessaire, on évacue le résidu dans l'atmosphère. Puis, abaissant l'allonge à mercure, on chauffe de nouveau le liquide du ballon, qui ne tarde pas à bouillir dans le vide; on recueille ainsi de nouvelles portions de gaz qu'on mesure et dans lesquelles on dose l'anhydride carbonique comme plus haut. On recommence encore deux ou trois fois la même série d'opérations; on a ainsi à faire la somme de quatre ou cinq portions d'anhydride carbonique. Naturellement c'est la première ébullition qui en fournit la masse principale.

Ce procédé est très commode pour les analyses d'eaux, de carbonates, et même pour le dosage du carbone des substances organiques ou du carbone combiné dans les fers, à la condition de le faire passer d'abord à l'état de carbonate de baryum, comme l'a indiqué l'auteur. (Voir la note précédente.) L. B.

**Sur l'explosion de l'acide sulfhydrique ou de la vapeur de sulfure de carbone avec l'air ou l'oxygène ; A. PEDLER** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 625). — Les essais eudiométriques de l'auteur, faits avec l'appareil de Mac Leod, montrent que le volume d'anhydride sulfureux engendré à la suite de l'explosion est toujours un peu moindre que ne l'exige la théorie, par suite de la formation d'un peu d'anhydride sulfurique. En outre, lorsque le mélange renferme de l'azote, un peu de ce gaz est brûlé par entraînement, et il se forme un dépôt décomposable par l'eau, sans doute des cristaux des chambres de plomb.

L. B.

**Sur l'oxydation des sulfures métalliques par un courant électrique ; E.-F. SMITH** (*D. ch. G.*, t. **23**. p. 2276). — L'auteur complète ce qu'il a dit sur ce procédé d'attaque des sulfures dans un mémoire antérieur (*Ibid.*, t. **22**, p. 1019; *Bull.*, 2e sér., t. **2**, p. 489). L'opération se fait sur une table qui porte tous les appareils, sauf la pile et un rhéostat consistant en un fil de fer long de 150 mètres, tendu en zigzag sur un cadre. Sur la table on dispose un commutateur formé d'une planchette de bois creusée de quatre trous disposés en carré, remplis de mercure et communiquant avec quatre bornes; à l'aide de deux arcs en fil de cuivre on réunit les globules de mercure deux à deux comme l'on veut. A côté se trouve un ampère-mètre de Kohlrausch; enfin, le support du creuset constitué par un anneau de gros fil de cuivre dans lequel on pose le creuset formant la cathode, tandis que l'anode est constituée par un gros fil de platine tenu verticalement par un support à pince.

L'opération se fait dans un creuset de nickel qu'on maintient couvert au moyen d'un couvercle percé d'un trou central; le creuset a 55 millimètres de haut sur 50 millimètres de diamètre. On y met 30 à 40 grammes de potasse caustique (mais non de soude), on fond celle-ci pour chasser l'excès d'eau d'hydratation, puis on introduit la matière pulvérisée, on monte l'appareil, on chauffe pour fondre la potasse et l'on fait passer le courant. Si l'on voit se déposer du métal sur les parois du creuset, il convient de renverser pendant quelques instants le sens du courant; on évite ainsi que le métal n'englobe des parcelles de sulfure non attaqué. Au bout de 10 à 20 minutes l'action est terminée, on arrête le courant, on reprend par l'eau. Tout se dissout, excepté les oxydes métalliques; la solution renfermant tout le soufre à l'état de sulfate est acidulée (il ne doit pas se faire alors de trouble, ni de dégagement d'anhydride sulfureux), et on dose l'acide sulfurique à la façon habituelle. Comme la liqueur est exempte de métaux, le sulfate de baryum n'est pas surchargé. Il est bon de voir s'il ne reste pas de soufre dans le résidu et aussi, dans le cas où la potasse renfermerait un peu de sulfates, d'en tenir compte.

Le procédé a fourni d'excellents résultats, appliqué aux sulfures naturels suivants : blende, cinabre, galène, argyrose, molybdénite, stibine, orpiment, jamesonite, énargite, stéphanite, kobellite, cuivre gris, stannine, pyrrhotine, marcassite. Mais la chalcosine $Cu^2S$ résiste d'une manière singulière à l'oxydation électrolytique ; l'auteur n'a pas réussi à en faire ainsi l'analyse. On peut dire la même chose de la pyrite ; ce sulfure ne laisse passer à l'état de sulfate que moins de la moitié du soufre qu'il renferme ; l'oxydation est plus complète, mais non tout à fait, si on ajoute au mélange de l'oxyde de cuivre. Au contraire, la marcassite s'oxyde aisément et complètement. Ceci semble indiquer que les deux variétés de bisulfure de fer sont non seulement dimorphes, mais sans doute véritablement isomères. L. B.

**Electrolyse des solutions de phosphates métalliques ; E. SMITH** (*American chem. Journ.*, t. **12**, p. 329). — L'auteur opère la séparation d'un certain nombre de métaux en électrolysant les solutions de leurs phosphates dans l'acide phosphorique.

*Cuivre et fer.* — 125 centimètres cubes de solution contenant : Cu, 0,0996 ; Fe, 0,1700 ; solution $Na^2HPO^4$ ($d=1.0358$), 30 centimètres cubes ; solution $H^3PO^4$($d=1,347$), $4^{cc},5$. Soumis à l'action d'un courant fournissant $0^{cc},6$ de gaz tonnant par minute, le cuivre se dépose intégralement.

*Cuivre et aluminium.* — 100 centimètres cubes de solution contenant Cu, 0,0996 ; Al, 0,1000 ; solution $Na^2HPO^4$, 20 centimètres cubes ; solution $H^3PO^4$, 3 centimètres cubes. Courant fournissant $0^{cc},3$ de gaz tonnant par minute. Dépôt intégral du cuivre.

*Cuivre et chrome, cuivre et zinc.* — En se plaçant dans les mêmes conditions que pour la séparation du cuivre et de l'aluminium on obtient le dépôt de la totalité du cuivre.

*Cuivre et cobalt, cuivre et nickel.* — Mêmes conditions que dans les trois cas précédents, sauf l'intensité du courant, qui fournissait $0^{cc},22$ de gaz tonnant par minute. Dépôt intégral du cuivre.

*Cadmium et zinc.* — 125 centimètres cubes de solution contenant : Cd, 0,1827 ; Zn, 0,1500 ; solution $Na^2HPO^4$, 40 centimètres cubes ; solution $H^3PO^4$, 3 centimètres cubes. On fait agir à froid, et pendant douze heures un courant fournissant 0$^{cc}$,35 de gaz tonnant par minute. Poids du dépôt de Cd=0,1820.

*Cadmium et nickel, cadmium et fer, cadmium et chrome, cadmium et aluminium.* — Le cadmium se dépose dans les mêmes conditions que lorsqu'on sépare le cadmium du zinc.

*Cuivre et cadmium.* — 125 centimètres cubes de solution contenant : Cu, 0,2452 ; Cd, 0,1827 ; solution $Na^2HPO^4$, 20 centimètres cubes ; solution $H^3PO^4$, 10 centimètres cubes soumise pendant douze heures à l'action d'un courant fournissant 0$^{cc}$,1 de gaz tonnant par minute, a donné un dépôt complet du cuivre, sans précipitation de cadmium.

*Cuivre et manganèse.*— 120 centimètres cubes de solution contenant : Cu, 0,1770 ; Mn, 0,1500 ; solution $Na^2HPO^4$, 30 centimètres cubes ; solution $H^3PO^4$, 10 centimètres cubes ; courant fournissant 1$^{cc}$,4 de gaz tonnant par minute ; dépôt intégral du cuivre ; pas de dépôt de bioxyde de manganèse au pôle positif. L'auteur attribue la non-précipitation du manganèse à la formation de phosphate de sesquioxyde qui ne se décompose, et seulement d'une façon partielle, que par l'action d'un courant bien plus puissant.

X. R.

**Séparations électrolytiques ; E. SMITH et L. FRANKEL** (*American Chem. Journn.*, t. **12**, p. 104). — L'électrolyse de solutions de cyanures doubles de différents métaux permet de séparer celui-ci dans les conditions suivantes :

*Cadmium et cobalt.* — 200 centimètres cubes de solution contenant 0,168 de cadmium métallique, autant de cobalt (ces deux métaux à l'état de sulfates neutres) et 4$^{gr}$,5 de cyanure de potassium pur. On fait agir pendant quatorze heures un courant produisant 0$^{cc}$,4 de gaz tonnant par minute. Le cadmium se dépose complètement (0,168) et ne contient pas de cobalt.

*Cadmium et nickel.* — En opérant dans les mêmes conditions et pendant seize heures, le dépôt de cadmium contient un peu de nickel (0,171 de dépôt pour 0,168 de cadmium et 0,184 de dépôt pour 0,182 de cadmium).

*Mercure et zinc.* — Dans les mêmes conditions on obtient sensiblement le poids exact du mercure employé.

*Mercure et nickel.* — Il en a été de même dans ce cas.

*Mercure et cobalt.* Dans les mêmes conditions, et avec proportions égales des deux métaux, on a obtenu un déficit dans le poids du dépôt de mercure (0,236 de dépôt pour 0,244 de métal mis dans la solution). Quand la proportion de cobalt devient plus faible (12 1/2 0/0), on obtient un nombre très sensiblement exact pour le mercure.

Si on abaisse la quantité de cyanure à 2gr,2, on obtient une séparation intégrale du mercure, même en présence de 100 0/0 de cobalt.

*Argent et cuivre.* — Toujours dans les mêmes conditions, en présence de 4gr,5 de cyanure de potassium, et avec un courant fournissant 0cc,15 de gaz tonnant par minute, on a obtenu la séparation intégrale de l'argent métallique.

*Argent et zinc.* — Le courant fournissant 0cc,4 de gaz tonnant par minute, et agissant pendant seize heures, dans les mêmes conditions que ci-dessus, a séparé complètement l'argent.

*Argent et nickel.* — Il en a été de même dans ce cas.

*Argent et cobalt.* — De même que dans la séparation du mercure et du cobalt, on n'a obtenu la totalité du dépôt d'argent qu'en abaissant à 3 grammes la proportion de cyanure de potassium.

*Séparation du cuivre et du cadmium en présence de l'acide sulfurique.* — Avec un courant donnant 0cc,2 à 0cc,3 de gaz tonnant par minute, et en présence de 10 à 15 0/0 d'acide sulfurique, le cuivre se précipite intégralement. X. R.

**Nouveau procédé de dosage du carbone libre ou combiné dans le fer et l'acier; O. PETTERSSON** et **A. SMITT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1401). — La prise d'essai du fer, 0gr,4 à 0gr,8, est traitée par le bisulfate de potassium en fusion; au bout de cinq à douze minutes, le fer est transformé en sulfate ferrique, en même temps qu'il se dégage une quantité équivalente d'anhydride sulfureux

$$2Fe + 12SO^4KH = (SO^4)^3Fe^2 + 3SO^2 + 6SO^4K^2 + 6H^2O.$$

Le carbone combiné s'oxyde de même à l'état d'anhydride carbonique, tandis que le carbone libre reste intégralement à l'état de graphite en fines lamelles hexagonales.

On fait l'opération au sein d'un courant d'air bien exempt d'anhydride carbonique, et on recueille la totalité des gaz $SO^2+CO^2$ dans une solution de baryte; il se fait du sulfite et du carbonate de baryum. L'opération terminée, on ajoute un peu de permanganate de potassium, qui fournit du sulfate de baryum aux dépens du sulfite, et après avoir acidulé par l'acide azotique, on dose en volume l'anhydride carbonique en se servant d'une méthode générale donnée par l'auteur (voir la note suivante), et employant un morceau de fil d'aluminium pour aider au dégagement du gaz.

D'autre part, on reprend la masse provenant du fer et du bisulfate au moyen d'acide chlorhydrique étendu et chaud ; on filtre sur un filtre d'amiante pour retenir le graphite, on sèche, on calcine et on pèse, tandis que l'on dose le fer dans la liqueur. En brûlant ensuite le graphite dans un courant d'air chargé de vapeurs nitreuses, on a de nouveau le filtre prêt pour un autre dosage. L. B.

**Nouvelle réaction générale pour la recherche de l'azote dans les substances organiques; E. DONATH.** (*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 15-19.) — L'auteur a été amené par des considérations théoriques basées sur les principes de la thermochimie à rechercher si l'azote des substances organiques ne serait pas converti en acide azoteux par les oxydants énergiques employés en solution alcaline. Ses recherches ont porté sur les matières suivantes : urée, albumine, ferrocyanure de potassium, amygdaline, indigotine, houille, pepsine, sulfate de quinine, fuschsine, dinitrobenzine, tropéoline, chlorhydrate de bétaïne, asparagine, sulfate d'ammonium, caséine, rouge de Biebrich, dinitronaphtaline, naphtylamine, nitrosonapthol, nitrotoluène.

Le mode opératoire était le suivant : la substance (0,03-0,05 gr.) est placée dans un petit ballon avec du permanganate de potassium (0,5-1 gr.) et de la lessive de potasse pure et saturée (15-20$^{cc}$), et ce mélange est porté à l'ébullition ; on ajoute peu à peu du permanganate jusqu'à coloration violette persistante ; on laisse alors refroidir, on étend d'eau et on décolore par quelques gouttes d'alcool : on n'a plus qu'à filtrer et à rechercher dans le liquide la présence de l'acide azoteux.

L'auteur a constaté que dans tous les cas il se produit de l'acide azoteux, et que dans certains cas il se forme en outre de l'acide azotique. AD. F.

**Recherche et dosage du pétrole dans l'essence de térébenthine; W. BURTON** (*American Chem. Journ.*, t. **12**, p. 102). — L'auteur se base sur ce fait que l'acide nitrique fumant et froid n'agit pas sensiblement sur le pétrole, tandis qu'il transforme l'essence de térébenthine en divers acides gras et aromatiques solubles dans l'eau. On opère de la manière suivante :

Dans un ballon de 750 centimètres cubes de capacité, plongé dans l'eau froide, on introduit environ 300 centimètres cubes d'acide nitrique fumant (d = 1,4). Le ballon est fermé par un bouchon percé de deux trous et communiquant : le premier avec un réfrigérant ascendant ; le second avec une boule à brome. On place dans cette dernière 100 centimètres cubes de l'essence de térébenthine à essayer et on la fait couler goutte à goutte dans l'acide. La réaction est violente. Quand on a versé la totalité de l'essence, on laisse l'action se terminer et on agite doucement. On reprend ensuite le tout par l'eau chaude et on mesure le volume du pétrole qui est resté inattaqué. Dans une série d'expériences sur des mélanges contenant des proportions connues de pétrole, l'euteur est arrivé à des résultats sensiblement exacts. X. R.

**Sur la valeur de la recherche du sucre au moyen de la phénylhydrazine; J.-A. HIRSCHL** (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 377-390). — Lorsqu'on veut rechercher du glucose dans une urine à l'aide de la phénylhydrazine, il convient d'opérer comme il suit : on opère sur 6 ou 8 centimètres cubes d'urine qu'on introduit dans un tube à essai, on y ajoute un peu de chlorhydrate de phénylhydrazine cristallisé, un peu d'acétate de sodium solide, et on plonge le tube dans un bain-marie bouillant, où on le laisse pendant une heure. La glucosazone se dépose en cristaux jaunes.

Cette méthode permet de reconnaître la présence du glucose dans un liquide en renfermant 0,03 0/0. Les urines qui donnent la réaction renferment sûrement du glucose. Quant aux urines normales, elles donnent des dépôts amorphes, jaune-brun ou bruns, qu'on ne peut confondre avec la glucosazone et qui paraissent dus à des dérivés de l'acide glycuronique.

La méthode de recherche du glucose par la phénylhydrazine est, d'après l'auteur, à la fois la plus sûre et la plus sensible.

AD. F.

**Sur la présence de l'uréthane dans l'extrait alcoolique de l'urine normale; M. JAFFÉ** (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 395-405). — Lorsqu'on reprend par de l'éther l'extrait alcoolique d'une urine fraiche, ce liquide dissout de l'uréthane $CO(AzH^2)(OC^2H^5)$. L'auteur est parvenu à isoler cette substance à l'état de pureté (pour les détails de l'opération, voir le mémoire original) et l'a caractérisée par l'analyse ainsi que par la formation du dérivé que donne l'uréthane avec le furfurol, et qui répond à la formule $C^4H^3O\text{-}CH(AzH.CO^2C^2H^5)^2$.

L'auteur a rencontré l'uréthane dans les extraits alcooliques de toutes les urines qu'il a examinées à ce point de vue. Or, l'urine fraiche ne contient pas d'uréthane; ou du moins, l'urine fraiche acidulée par l'acide sulfurique ne cède pas d'uréthane à l'éther, tandis qu'une urine additionnée de traces d'uréthane cède cette substance à l'éther dans les mêmes conditions.

Il faut donc admettre que l'uréthane prend naissance au moment où l'on reprend par l'alcool le résidu sec de l'urine. Sa formation s'expliquerait par l'action de l'alcool sur l'urée que renferme ce résidu. Cette explication paraît cependant insuffisante à l'auteur; il admet que cette transformation de l'urée en uréthane doit être favorisée par l'une des nombreuses substances que renferme l'urine. AD F.

**Dosage de la matière grasse du lait; LEZÉ** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 647). — On mélange 100 grammes de lait et 200 ou 250 grammes d'acide chlorhydrique pur et concentré. On chauffe jusqu'à ce que la liqueur soit devenue brune, on ajoute de l'ammoniaque étendue jusqu'à ce que le liquide s'éclaircisse. La matière grasse se sépare complètement.

Si on a opéré dans un ballon dont le col allongé est divisé en centimètres cubes et en dixièmes, on ajoute assez d'eau chaude pour que la matière grasse vienne occuper la partie graduée.

P. A.

**Dosage de l'acide urique des urines, au moyen d'une solution d'hypobromite de sodium, à chaud; BAYRAC** (*C. R.*, 1890, t. **110**. p. 352). — On évapore 50 centimètres cubes d'urine au bain-marie; on précipite l'acide urique du résidu par 5 ou 10 centimètres cubes d'une solution d'acide chlorhydrique au tiers et on lave à l'alcool pour enlever la créatinine et l'urée. On dissout le précipité au bain-marie dans de la soude et on traite à 90-100° avec 15 centimètres cubes d'une solution concentrée d'hypobromite.

Ce procédé est à recommander pour sa rapidité. P. A.

---

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 25.11.90.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

### SÉANCE DU 25 JUILLET 1890.

*Présidence de* M. Lebel.

Sont nommés membres :

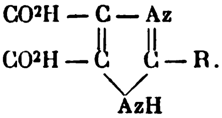
M. M. Rollet, pharmacien à Saint-Dizier;

M. Labesse, professeur suppléant à l'École de médecine et de pharmacie d'Angers, présenté par MM. Friedel et Béhal.

M. Charpy, professeur à l'école Monge, présenté par MM. Friedel et Guye.

M. Garros, 3, rue de l'Abbé-de-l'Épée, présenté par MM. Lextreit et Grimbert.

M. Maquenne a reconnu que l'acide dioxytartrique et l'acide dinitrotartrique donnent avec les aldéhydes, en présence d'ammoniaque, des produits de condensation qui doivent être considérés comme les acides β-pyrazoldicarboniques, substitués dans la position 2, et répondant par suite à la formule générale :



Tous ces corps se décomposent par la chaleur en donnant de l'ammoniaque et les glyoxalines correspondantes, d'où un moyen particulièrement commode de préparer ces bases.

L'identité des produits obtenus avec l'acide nitrotartrique et les dioxytartrates semble montrer que certains éthers nitriques possèdent également la constitution d'éthers oxynitreux, saponifiables par les alcalis avec formation d'azotites et d'une acétone.

M. Frémont, en faisant agir l'acide nitrique fumant sur la triphénylbenzine, a obtenu un dérivé trinitré, dont il a étudié les produits de réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique. Les groupes $AzO^2$ sont en situation para-, car l'oxydation par l'acide chromique n'a fourni que de l'acide p.-nitrobenzoïque.

M. **Genvresse** expose la suite de ses recherches sur les réactions des aldéhydes avec l'acétylacétone.

Il a déjà montré que l'aldéhyde ordinaire se combine avec l'acétylacétone avec élimination d'une molécule d'eau.

Le composé ainsi obtenu se combine avec l'ammoniaque, avec élimination d'eau, en donnant un liquide qui bout à 95° sous une pression de 25 millimètres; il a l'odeur de souris.

Une molécule d'acétylacétone se combine également avec deux molécules d'aldéhyde ordinaire; il y a élimination de deux molécules d'eau, et on a un liquide visqueux, rose, bouillant à 220° sous une pression de 80 millimètres.

Ce corps traité par la phénylhydrazine donne une base se présentant sous la forme de belles aiguilles, fusibles à 125°, et distillant à 270° sous une pression de 80 millimètres. La formule est $C^9H^{12}Az^2O$.

Son chlorhydrate soluble dans l'eau fond à 120°.

En chauffant en tubes scellés pendant sept heures à 150° de l'aldéhyde salicylique et de l'acétylacétone molécule à molécule avec de l'anhydride acétique, on obtient un liquide qui bout à 130° sous une pression de 20 millimètres; les deux corps se combinent molécule à molécule avec élimination d'une molécule d'eau.

M. **Béchamp**. Luberg avait annoncé que quelques gouttes d'acide cyanhydrique versées sur la fibrine fraîche et humide empêchaient celle-ci de décomposer l'eau oxygénée. M. Béchamp vérifia le fait, mais observa que la décomposition s'opérait néanmoins bientôt, plus ou moins vite, selon la quantité d'acide cyanhydrique ajouté, et que l'acide disparaissait. C'est en cherchant à se rendre compte de cette singulière observation qu'il en vint à étudier l'action de l'eau oxygénée sur le cyanure d'hydrogène, et trouva qu'il s'oxydait.

Lorsqu'on mêle l'acide cyanhydrique et l'eau oxygénée, il ne se dégage rien pendant quelques heures; mais à un moment donné le dégagement commence, un corps cristallisé se produit et l'acide cyanhydrique disparaît complètement.

Dans une expérience, $2^{gr},258$ d'acide cyanhydrique et 194 centimètres cubes d'eau oxygénée à 11 volumes ont dégagé en 52 heures $786^{cc},7$ de gaz, composés comme il suit :

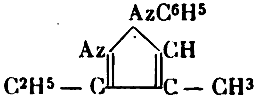
| | |
|---|---|
| Oxygène | $483^{cc},3$ |
| Acide carbonique | 259,3 |
| Azote | 44,1 |

Dans le liquide séparé des cristaux qui s'étaient formés, il y avait de l'*urée* et du carbonate ou plutôt du sesquicarbonate d'ammoniaque.

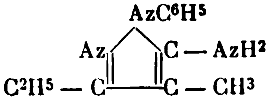
M. Béchamp et M. A. Combes se sont proposé de reprendre l'étude de cette réaction singulière. M. A. Combes ayant analysé le composé cristallisé trouva que c'était de l'oxamide, dont M. Atkinson avait déjà constaté la formation dans cette réaction. Cette communication n'est que pour prendre date en vue d'une étude plus détaillée.

M. **Bouveault** établit la constitution du composé qu'il a obtenu au moyen de la phénylhydrazine et du nitrile méthylpropionylacétique et qu'il a décrit dans la séance précédente.

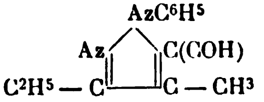
Cette pseudohydrazone contient un groupement $AzH^2$, car son chlorhydrate traité par le nitrite de sodium se transforme en un diazoïque. Ce diazoïque, qui est jaune et fond en se décomposant vers 100°, est décomposé par l'alcool lentement à froid et rapidement à l'ébullition avec dégagement d'azote et formation d'aldéhyde. Le corps qui prend naissance est un phényléthylméthylpyrazol, bouillant à 283-284° ; il a déjà été décrit par MM. Claisen et Meyerowitz ; il a pour constitution



Il s'ensuit que l'hydrazone qui lui a donné naissance par remplacement de $AzH^2$ par H, a elle-même pour constitution :



Le même chlorure diazoïque, traité par l'acide chlorhydrique aqueux bouillant, se transforme en oxypyrazol



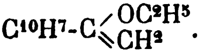
fondant à 104-106° ; et la solution aqueuse, additionnée de phénate de sodium, donne naissance à un azoïque très bien cristallisé en aiguilles rouges et fondant à 172-173°.

Ces divers procédés de préparation peuvent aisément être généralisés et permettent d'obtenir tous les pyrazols, α-oxy et α-amidopyrazols. Aucun membre de ces deux dernières séries n'avait encore été obtenu.

M. **Leroy** a préparé un carbure acétylénique nouveau, le naphtylacétylène, en traitant par la potasse alcoolique le produit de l'action de perchlorure de phosphore sur la méthylnaphtylcétone.

Il a obtenu ainsi un liquide incolore bouillant à 143-144° sous une pression de 25 millimètres, donnant avec le sous-chlorure de cuivre ammoniacal le nitrate d'argent ammoniacal ou alcoolique des précipités qu'il a analysés ; et, avec le brome, à l'obscurité, un dibromure liquide

$$C^{10}H^{7}BrC = CHBr.$$

L'auteur a obtenu dans la même préparation un éther oxyde  $C^{10}H^{7}\text{-}C{<}^{OC^{2}H^{5}}_{CH^{2}}$. Il se propose de continuer son travail en étudiant les dérivés du naphtylacétylène.

M. **René Drouin** décrit en détail, sous le nom de *hémato-alcalimétrie*, une méthode simple et rapide au moyen de laquelle il est parvenu à doser à la fois l'alcalinité et la teneur en eau du sérum, sur la très petite quantité de sang que l'on peut obtenir par la piqûre de la pulpe du doigt.

Il poursuit en ce moment ses recherches sur ce sujet, tant au point de vue physiologique qu'au point de vue clinique, afin d'établir les variations de l'alcalinité du sérum sous l'influence du sexe, de l'âge, du régime alimentaire, des maladies et des agents thérapeutiques.

L'ensemble de ces recherches devant être résumé prochainement dans une thèse soutenue devant la Faculté de médecine, il présente dès aujourd'hui à la Société chimique un certain nombre de chiffres qui établissent à la fois la précision de sa méthode et les variations de l'alcalinité du sérum suivant les espèces animales.

M. **Colson** a fait l'étude de la loi de Berthollet relative à l'action des bases sur les sels dissous. Pour assimiler les réactions des bases organiques à celles des bases minérales, M. Colson a divisé ces corps en deux groupes, selon que les bases précipitent ou non la magnésie. On trouve alors qu'une base forte déplace toujours une base faible, quel que soit le degré de solubilité de cette dernière.

Cette classification, en rapport avec la valeur thermique des bases, paraît donner la prépondérance à la thermochimie sur les lois de Berthollet. Une étude plus approfondie montre, au contraire, qu'il est possible de subdiviser les alcalis en bases de même ordre, et que, dans chaque subdivision, les réactions des corps sont réglées par les lois de Berthollet, indépendamment des conditions thermiques. Ainsi la pipéridine précipite la chaux dans $CaCl^2$ dissous, et la pyridine précipite l'aniline de son chlorhydrate. Ces deux réactions, endothermiques au sein et en dehors du liquide, constituent, en outre, des exceptions au principe du travail maximum, puisqu'elles se font à température basse et sensiblement constante.

M. Le Bel présente un travail de M. G. Vogt sur les porcelaines chinoises.

M. Le Bel communique les résultats d'une nouvelle tentativo pour obtenir le pouvoir rotatoire dans les dérivés du chlorure d'ammonium; la solution du chlorure de méthyléthylpropylisobutyl ammonium, soumise à l'action des moisissures, a fourni une solution lévogyre, susceptible d'être conservée et concentrée. Le pouvoir a disparu quand on a essayé de mettre la base en liberté.

Il a essayé aussi d'introduire les bases isobutyliques dans une fermentation de sucre, dans le but de vérifier s'il ne se produirait pas d'alcool isobutylique. Il se forme une substance bouillant vers 185°, de nature aldéhydique, qui se dédouble en produisant un alcool primaire dont l'auteur se réserve l'étude.

M. Garros présente à la Société une nouvelle trompe portant les modifications suivantes :

Le cône actif est à 4 millimètres environ de l'ajustage qui amène l'eau ; ce cône, d'un angle très aigu, se termine à sa partie inférieure par un large tube cylindrique.

Cette nouvelle trompe peut produire un entraînement d'air considérable sans se désamorcer. On peut obtenir le vide dans un récipient de 12 litres en onze minutes, avec une pression d'eau de 6 mètres.

M. Garros présente également un bec de gaz portant, dans l'intérieur de sa cheminée, une toile métallique fixée à frottement dur. Co bec pouvant rendre les mêmes services que le bec Bunsen ordinaire a, en plus, cet avantage de pouvoir brûler avec une flamme très basse et un excès d'air.

# MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

## N° 117. — Recherches sur la dispersion dans les composés organiques (éthers-oxydes); par MM. Ph. BARBIER et L. ROUX.

Dans une précédente note (1) nous avons étudié les pouvoirs dispersifs des alcools de la série grasse. Poursuivant ces recherches, nous nous proposons de faire connaître aujourd'hui les résultats fournis par l'étude des éthers-oxydes.

Les composés que nous avons soumis à l'examen optique sont :

1° Les oxydes dérivés des alcools gras saturés ;

2° Les oxydes dérivés de l'alcool allylique ;

3° Les oxydes dérivés de l'alcool benzylique.

### I. — *Oxydes à radicaux forméniques.*

| ÉTHERS. | | $t°$. | $n_b$. | $n_r$. | $n_b - n_r$. | B. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| En $C^4$ | Ox. d'éthyle ........... | 19°6 | 1,3590 | 1,3501 | 0,0089 | 0,3583 |
| | Ox. de méthyle-propyle. | 19,6 | 1,3635 | 1,3517 | 0,0088 | 0,3543 |
| En $C^5$ | Ox. d'éthyle-propyle...... | 19,7 | 1,3756 | 1,3664 | 0,0092 | 0,3704 |
| | Ox. de méthyle-isobutyle | 19,2 | 1,3738 | 1,3647 | 0,0091 | 0,3661 |
| En $C^6$ | Ox. d'éthyle-isobutyle... | 20,4 | 1,3817 | 1,3723 | 0,0094 | 0,3784 |
| | Ox. de propyle ........ | 19,6 | 1,3880 | 1,3785 | 0,0095 | 0,3825 |
| | Ox. de méthyle-isoamyle. | 19,5 | 1,3913 | 1,3817 | 0,0096 | 0,3865 |
| En $C^7$ | Ox. d'éthyle-isoamyle... | 20,4 | 1,3973 | 1,3875 | 0,0098 | 0,3945 |
| En $C^9$ | Ox. d'isobutyle-isoamyle. | 19,6 | 1,4075 | 1,3973 | 0,0102 | 0,4107 |
| En $C^{10}$ | Ox. d'isoamyle.......... | 19,1 | 1,4162 | 1,4058 | 0,0104 | 0,4187 |

L'examen des nombres contenus dans ce tableau montre :

1° Que les valeurs du pouvoir dispersif croissent avec la condensation moléculaire ;

2° Que les valeurs sont à très peu près les mêmes pour les composés isomériques.

Au moyen des nombres précédents, nous avons calculé les valeurs des pouvoirs dispersifs spécifiques $\frac{B}{d}$. Nous avons constaté que ces valeurs vont également en croissant avec la condensation moléculaire et restent à peu près identiques pour les différents isomères.

---

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **4**, p. 9.

Nous donnons, dans le tableau suivant, les valeurs de $\frac{B}{d}$, ainsi que celles de $\frac{B}{d}M$, c'est-à-dire celles du pouvoir dispersif moléculaire.

| OXYDES. | | $\frac{B}{d}$. | $\frac{B}{d}$ . M. | | DIFFÉRENCES. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Valeur observée. | Valeur moyenne. | |
| En $C^4$ | Ox. d'éthyle............. | 0,4990 | 36,930 | | |
| | Ox. de méthyle-propyle... | 0,4907 | 36,313 | 36,621 | 7,695 |
| En $C^5$ | Ox. d'éthyle-propyle...... | 0,5159 | 45,397 | 44,316 | |
| | Ox. de méthyle-isobutyle.. | 0,5028 | 44,236 | | |
| | Ox. d'éthyle-isobutyle..... | 0,5135 | 52,377 | | 8,167 |
| En $C^6$ | Ox. de propyle........... | 0,5140 | 52,437 | 52,483 | |
| | Ox. de méthyle-isoamyle.. | 0,5160 | 52,635 | | 7,739 |
| En $C^7$ | Ox. d'éthyle-isoamyle..... | 0,5191 | 60,222 | » | |
| En $C^9$ | Ox. d'isobutyle-isoamyle.. | 0,5368 | 77,301 | » | 17,079 |
| En $C^{10}$ | Ox. d'isoamyle........... | 0,5396 | 85,254 | » | 7,953 |

On peut admettre d'après ce qui précède que l'accroissement du pouvoir dispersif moléculaire d'un terme au suivant et une quantité sensiblement constante et égale en moyenne à 8,174. Les pouvoirs dispersifs moléculaires sont donc liés aux poids moléculaires par une équation de la forme :

$$\left(\frac{B}{d} - b\right)M = a,$$

et l'on a :

$$a = -6,443,$$

$$b = +0,57896.$$

*Volume moléculaire.* — La relation entre le pouvoir dispersif et le volume moléculaire dans le cas des oxydes, comme dans celui des alcools, est représenté par une équation de la forme :

$$(B - \beta)\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3} = K.$$

Si l'on pose en effet :

$$\beta = 0,66258,$$

on obtient pour K une valeur constante :

| OXYDES | | $\frac{M}{d}$. | $(B - \beta)\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3}$. |
|---|---|---|---|
| En $C^4$ | Ox. d'éthyle.......... | 103,06 | — 1,43 |
| | Ox. de méthyle-propyle ........... | 102,49 | |
| En $C^5$ | Ox. d'éthyle-propyle............ | 122,56 | — 1,46 |
| | Ox. de méthyle-isobutyle.......... | 121,04 | |
| En $C^6$ | Ox. d'éthyle-isobutyle........... | 138,40 | — 1,47 |
| | Ox. de propyle.............. | 137,10 | |
| | Ox. de méthyle-isoamyle.......... | 136,18 | |
| En $C^7$ | Ox. d'éthyle-isoamyle............ | 152,63 | — 1,43 |
| En $C^9$ | Ox. d'isobutyle-isoamyle.......... | 188,23 | — 1,44 |
| En $C^{10}$ | Ox. d'isoamyle............ | 203,61 | — 1,43 |

II. — *Oxydes renfermant le radical allyle.*

| ÉTHERS | $t°$. | $n_b$. | $n_r$. | $n_b - n_r$. | B |
|---|---|---|---|---|---|
| En $C^4$ Ox. de méthyle-allyle.... | 21°,9 | 1,3875 | 1,3756 | 0,0119 | 0,4791 |
| En $C^5$ Ox. d'éthyle-allyle........ | 19°,0 | 1,3966 | 1,3847 | 0,0119 | 0,4791 |
| En $C^6$ Ox. de propyle-allyle..... | 21°,7 | 1,4052 | 1,3935 | 0,0117 | 0,4711 |

Les résultats qui précèdent montrent que cette série présente une particularité intéressante. En effet, au lieu de varier avec le poids moléculaire, ainsi que cela a lieu dans les séries que nous avons déjà examinées, le pouvoir dispersif B possède au contraire une *valeur sensiblement constante*. Nous reviendrons plus tard sur l'interprétation de ce fait, dont nous citerons ultérieurement d'autres exemples.

Le pouvoir dispersif spécifique $\frac{B}{d}$ possède de même une valeur sensiblement constante.

Si l'on compare ces éthers aux composés saturés de même condensation en carbone, on remarque que la valeur du pouvoir dispersif augmente lorsque la teneur en hydrogène diminue, sans toutefois que l'élimination d'une molécule d'hydrogène provoque un accroissement de pouvoir dispersif constant. Ces résultats sont conformes à ceux que nous avons signalés en étudiant d'autres séries.

### III. — *Oxydes renfermant le radical benzyle.*

| ETHERS | | $t^\circ$. | $n_b$. | $n_r$. | $n_b - n_r$. | B |
|---|---|---|---|---|---|---|
| En $C^8$ | Ox. de benzyle-méthyle | 19°2 | 1,5205 | 1,4985 | 0,0220 | 0,8857 |
| En $C^9$ | Ox. de benzyle-éthyle... | 19,0 | 1,5119 | 1,4910 | 0,0209 | 0,8414 |
| En $C^{10}$ | Ox. de benzyle-propyle. | 19,6 | 1,5076 | 1,4878 | 0,0198 | 0,7971 |
| En $C^{11}$ | Ox. de benzyle-isobutyle | 19,3 | 1,5043 | 1,4851 | 0,0192 | 0,7730 |
| En $C^{12}$ | Ox. de benzyle-isoamyle. | 18,2 | 1,5002 | 1,4817 | 0,0185 | 0,7448 |

En examinant les nombres qui précèdent, on voit que, contrairement à ce qui se passe dans les oxydes de la série grasse, le pouvoir dispersif diminue à mesure que le poids moléculaire augmente.

A l'aide de ces valeurs de B nous avons calculé celles du pouvoir dispersif spécifique $\frac{B}{d}$ et du pouvoir dispersif moléculaire $\frac{B}{d}M$ :

| ÉTHERS. | $\frac{B}{d}$. | $\frac{B}{d}M$. | |
|---|---|---|---|
| | | Observé. | Calculé. |
| Oxyde de méthyle-benzyle..... ... | 0,9159 | 111,75 | 112,04 |
| — d'éthyle-benzyle..... ...... | 0,8820 | 119,96 | 120,21 |
| — de propyle-benzyle......... | 0,8517 | 127,75 | 128,38 |
| — d'isobutyle-benzyle.... .... | 0,8330 | 136,61 | 136,54 |
| — d'isoamyle-benzyle........ | 0,8114 | 144,42 | 144,71 |

Dans cette série, comme dans les précédentes, le pouvoir dispersif, la densité et le poids moléculaires sont liés par une équation de la forme :

$$\left(\frac{B}{d} - b\right)M = a.$$

Si l'on prend en effet pour valeurs de *a* et de *b*

$$a = +40,868,$$

$$b = +0,58339,$$

on trouve, pour les valeurs de $\frac{B}{d}M$, les résultats qui sont contenus dans la dernière colonne du tableau précédent. . . . .

*Volume moléculaire.* — Le volume moléculaire est lié au pouvoir dispersif par la relation :

$$B\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3} = K,$$

dans laquelle K représente une constante dont la valeur est égale à 4,3 environ.

On a en effet :

| ÉTHERS. | $\frac{M}{d}$. | $B\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3}$. |
|---|---|---|
| Oxyde de méthyle-benzyle | 126,16 | 4,44 |
| — d'éthyle-benzyle | 142,56 | 4,40 |
| — de propyle-benzyle | 160,26 | 4,33 |
| — d'isobutyle-benzyle | 176,72 | 4,38 |
| — d'isoamyle-benzyle | 193,90 | 4,31 |

*Relation entre les pouvoirs dispersifs spécifiques moléculaires des oxydes alcooliques et ceux de leurs générateurs.* — Le pouvoir dispersif spécifique moléculaire d'un oxyde alcoolique est égal à la somme algébrique des pouvoirs dispersifs moléculaires de ses composants. Si nous représentons deux alcools par les symboles ROH, R'OH, la formation de l'éther oxyde est exprimée par l'équation :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>O = ROH + R'OH - H^2O,$$

et l'on a entre ces diverses quantités la relation générale :

$$\frac{B}{d}M = \Sigma\frac{b}{\delta}m.$$

De telle sorte que le pouvoir dispersif spécifique moléculaire s'obtient en retranchant le pouvoir dispersif spécifique moléculaire de l'eau de la somme des pouvoirs dispersifs spécifiques moléculaires des deux alcools composants. Si nous prenons comme exemple le cas de l'oxyde d'éthyle-benzyle, le calcul est le suivant (le pouvoir dispersif moléculaire de l'alcool éthylique est de 20,457, celui de l'alcool benzylique est de 104,700 et celui de l'eau de 6,210)

$$\frac{B}{d}M = 20,457 + 104,700 - 6,210 = 118,947.$$

Or l'observation directe de l'oxyde d'éthyle-benzyle donne 119,96.

Nous donnons dans le tableau qui suit les valeurs du pouvoir dispersif fournies par l'observation, et, en regard, les valeurs calculées par la formule ci-dessus :

### I. — *Oxydes à radicaux forméniques.*

| OXYDES. | | $\frac{B}{d}$ M. | |
|---|---|---|---|
| | | Observé. | Calculé. |
| En $C^4$ | Ox. d'éthyle | 36,930 | 34,704 |
| | Ox. de méthyle-propyle | 36,313 | 34,871 |
| En $C^5$ | Ox. d'éthyle-propyle | 45,397 | 42,669 |
| | Ox. de méthyle-isobutyle | 44,236 | 42,244 |
| En $C^6$ | Ox. d'éthyle-isobutyle | 52,377 | 50,242 |
| | Ox. de propyle | 52,437 | 50,634 |
| | Ox. de méthyle-isoamyle | 52,635 | 50,612 |
| En $C^7$ | Ox. d'éthyle-isoamyle | 60,222 | 58.410 |
| En $C^8$ | Ox. d'isobutyle-isoamyle | 77,301 | 73,948 |
| En $C^9$ | Ox. d'isoamyle | 85,254 | 82,116 |

### II. — *Oxydes renfermant le radical allyle.*

| ÉTHERS. | $\frac{B}{d}$ M. | |
|---|---|---|
| | Observé. | Calculé. |
| Oxyde de méthyle-allyle | 44,80 | 42,923 |
| — d'éthyle-allyle | 53,37 | 50,692 |
| — de propyle-allyle | 60,55 | 58,457 |

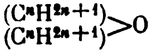
### III. — *Oxydes renfermant le radical benzyle.*

| ÉTHERS. | $\frac{B}{d}$ M. | |
|---|---|---|
| | Observé. | Calculé. |
| Oxyde de méthyle benzyle | 111,75 | 111,15 |
| — d'éthyle-benzyle | 119,96 | 118,95 |
| — de propyle-benzyle | 127,75 | 128,91 |
| — d'isobutyle-benzyle | 136,61 | 136,48 |
| — d'isoamyle-benzyle | 144,42 | 144,65 |

En résumé, nous établissons, par ces recherches, les résultats suivants:

1° Les pouvoirs dispersifs spécifiques des oxydes alcooliques sont du même ordre de grandeur que ceux des alcools générateurs.

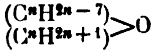
2° Dans la série des oxydes



$$\begin{matrix}(C^nH^{2n+1})\\(C^nH^{2n+1})\end{matrix}>O$$

les pouvoirs dispersifs varient régulièrement avec les poids moléculaires et augmentent avec ceux-ci.

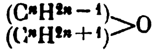
3° Dans la série des oxydes



$$\begin{matrix}(C^nH^{2n-7})\\(C^nH^{2n+1})\end{matrix}>O$$

ils décroissent régulièrement à mesure que les poids moléculaires augmentent.

4° Dans la série des oxydes



$$\begin{matrix}(C^nH^{2n-1})\\(C^nH^{2n+1})\end{matrix}>O$$

les pouvoirs dispersifs spécifiques, au contraire, ont une valeur sensiblement constante pour les différents termes de la série.

5° Les pouvoirs dispersifs spécifiques des composés isomériques par compensation sont sensiblement les mêmes, et l'addition de $CH^2$ dans la molécule provoque, comme on l'a déjà observé, une variation de pouvoir dispersif spécifique moléculaire égale à 8 environ.

6° Enfin, le pouvoir dispersif spécifique moléculaire d'un oxyde alcoolique est égal à la somme algébrique des pouvoirs dispersifs spécifiques moléculaires de ses composants.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie générale.)

### N° 118. — Recherches sur la dispersion dans les composés organiques (acides gras); par MM. Ph. BARBIER et L. ROUX.

Dans la présente note, nous nous proposons de faire connaître les résultats de nos recherches sur le pouvoir dispersif des acides de la série grasse. Nous avons examiné les acides normaux homologues, depuis l'acide formique jusqu'à l'acide pélargonique, ainsi que deux acides non normaux, l'acide isobutyrique et l'acide isovalérique.

### I. — *Acides normaux.*

| ACIDES. | $t^\circ$. | $n_b$. | $n_r$. | $n_b - n_r$. | B. |
|---|---|---|---|---|---|
| Acide formique | 22°5 | 1,3780 | 1,3676 | 0,0104 | 0,4187 |
| — acétique | 23,8 | 1,3776 | 1,3680 | 0,0096 | 0,3865 |
| — propionique | 17,3 | 1,3931 | 1,3832 | 0,0099 | 0,3986 |
| — butyrique | 17,2 | 1,4051 | 1,3949 | 0,0102 | 0,4107 |
| — valérique | 22,4 | 1,4171 | 1,4067 | 0,0104 | 0,4187 |
| — caproïque | 22,7 | 1,4231 | 1,4125 | 0,0106 | 0,4268 |
| — œnanthylique | 21,5 | 1,4296 | 1,4188 | 0,0108 | 0,4348 |
| — caprylique | 21,6 | 1,4358 | 1,4249 | 0,0109 | 0,4388 |
| — pélargonique | 21,1 | 1,4403 | 1,4293 | 0,0110 | 0,4429 |

En examinant les nombres qui précèdent, on observe que les pouvoirs dispersifs des acides gras normaux croissent régulièrement avec la complication moléculaire, à partir de l'acide formique exclusivement. Ce dernier, en effet, présente une irrégularité qui disparaît, quand, au lieu des pouvoirs dispersifs B, on considère les pouvoirs dispersifs spécifiques $\frac{B}{d}$. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les valeurs de $\frac{B}{d}$ et de $\frac{B}{d}M$ résultant de nos observations.

| ACIDES. | $\frac{B}{d}$. | $\frac{B}{d}M$. | Δ. |
|---|---|---|---|
| Acide formique | 0,3445 | 15,8 | 6,5 |
| — acétique | 0,3706 | 22,3 | 7,5 |
| — propionique | 0,4025 | 29,8 | 8,2 |
| — butyrique | 0,4314 | 38,0 | 7,6 |
| — valérique | 0,4473 | 45,6 | 7,8 |
| — caproïque | 0,4602 | 53,4 | 7,5 |
| — œnanthylique | 0,4754 | 61,9 | 7,9 |
| — caprylique | 0,4849 | 69,8 | 7,8 |
| — pélargonique | 0,4910 | 77,6 | |

Les différences entre les valeurs successives des pouvoirs dispersifs spécifiques moléculaires sont constantes et égales à 7,8 en moyenne. Ce qui nous permet de représenter la variation du pouvoir dispersif en fonction du poids moléculaire par une relation de la forme :

$$\left(\frac{B}{d} - b\right)M = a,$$

avec :

$$a = -11,515,$$
$$b = 0,5625.$$

*Volume moléculaire.* — La relation qui lie le pouvoir dispersif au volume moléculaire est de même forme que celle des alcools, c'est-à-dire que l'on a :

$$(B - \beta)\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3} = K,$$

équation dans laquelle les coefficients $\beta$ et K ont respectivement pour valeurs :

$$\beta = +0,6393$$

et

$$K = -1,08.$$

II. — *Acides non normaux.*

| ACIDES. | $t°$. | $n_b$. | $n_r$. | $n_b - n_r$. | B. | $\frac{B}{d}$ | $\frac{B}{d}.M$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acide isobutyrique ....... | 23°,7 | 1,3987 | 1,3888 | 0,0099 | 0,3986 | 0,4228 | 37,2 |
| Acide isovalérique ....... | 21°,6 | 1,4097 | 1,3995 | 0,0102 | 0,4107 | 0,4411 | 45,0 |

On voit que pour les acides non normaux, les valeurs de B, $\frac{B}{d}$ et $\frac{B}{d}M$ sont un peu plus faibles que les valeurs des acides normaux correspondants, sans être cependant très différentes.

En résumé, l'étude de la dispersion dans les acides de la série grasse conduit aux résultats suivants :

1° Les pouvoirs dispersifs spécifiques de ces corps augmentent régulièrement avec les poids moléculaires.

2° Les pouvoirs dispersifs spécifiques des composés isomériques sont à peu près les mêmes, ceux des acides non normaux étant toutefois légèrement inférieurs à ceux des acides normaux correspondants.

3° L'introduction de $CH^2$ dans la molécule provoque une variation du pouvoir dispersif spécifique moléculaire sensiblement constante pour les différents termes de la série considérée et égale à 7,8 environ.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie générale.)

## N° 119. — Essai sur les lois de Berthollet ;
### par M. Albert COLSON.

*Introduction.* — Les lois de Berthollet paraissent inapplicables aux bases organiques ; cependant, si, comme le veut Berthollet, on opère sur des bases de même force, ces lois s'appliquent aux alcaloïdes aussi bien qu'aux bases minérales. Tel est le point que je me propose d'établir en remarquant, avec M. Le Chatelier, que « l'insolubilité relative d'un des corps ne rend pas la transformation, qui serait naturellement limitée, absolument complète, mais seulement plus complète, et d'autant plus complète : 1° que le coefficient de partage est plus petit ; 2° que le coefficient de solubilité du sel précipité est plus petit » (1). Toutes les données de la science étant utiles pour établir et discuter notre sujet, je vais, dans une première partie, donner les valeurs thermiques de quelques bases.

### PREMIÈRE PARTIE

*Chaleurs spécifiques vers* 25°. — J'ai déterminé les chaleurs spécifiques de la pyridine, de la pipéridine et de la nicotine, en chauffant légèrement ces liquides dans une petite fiole en platine, puis plongeant rapidement la fiole dans un calorimètre Berthelot. J'ai trouvé ainsi

| | cal |
|---|---|
| Pour la pipéridine (chaleur spécifique)....... | 0,533 |
| — pyridine — » ..... | 0,418 |
| — nicotine — ...(2) | 0,420 |

*Chaleurs de dissolution vers* 15°. — La détermination des chaleurs de dissolution des trois alcaloïdes précédents ne présente aucune difficulté, ces corps étant extrêmement solubles dans l'eau. J'ai trouvé

| | cal |
|---|---|
| Chaleur de dissolution moléculaire de la pipéridine.. . | 6,35 |
| — — pyridine...... | 2,22 |
| — — nicotine...... | 6,56 |

*Chaleurs de neutralisation vers* 15°. — Je prépare des dissolutions aqueuses renfermant par litre une demi-molécule de base, soit 81 grammes de nicotine, $34^{gr},5$ de pyridine et $42^{gr},5$ de pipéridine.

---

(1) Le Chatelier, *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, p. 169 et 170.

(2) Pour le détail des expériences, voir mon mémoire : sur quelques applications de la thermochimie à l'étude de la constitution des alcaloïdes. (*Ann. de chim. et de phys.* 1890, 6e série, t. **19**, p. 407.)

D'autre part, je fais des dissolutions d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique contenant un équivalent par litre ($36^{gr},5$ d'HCl et 49 grammes de $SO^4H^2$). Je mélange dans le calorimètre un volume déterminé de base avec un volume connu d'acide, et je fais les calculs en admettant que 1 centimètre cube de chaque solution a pour chaleur spécifique une calorie.

Pour les bases faibles, pyridine, quinoléine, aniline, j'ai parfois déterminé la chaleur de combinaison en ayant soin de maintenir l'acide en excès : 1,5 molécule d'acide pour une molécule de base.

Pour la dipropylamine et la diisobutylamine, qui sont des bases fortes mais peu solubles, j'ai aussi fait les déterminations en mettant un léger excès d'acide; dans ce dernier cas, j'avais pour but d'activer la combinaison et d'annihiler les erreurs de correction. Les tableaux suivants renferment les résultats obtenus joints à d'autres nombres provenant des recherches de MM. Berthelot, Louguinine, Thomsen, H. Gautier, Vignon :

TABLEAU I. — *Acide sulfurique.*

| | CHALEUR de dissolution dans l'eau. | CHALEUR DE COMBINAISON avec $SO^4H^2$ étendu; base, acide et sel dissous. |
|---|---|---|
| | BASES LIQUIDES | |
| Pipéridine | 6,35 | $+ {}^1/_2 SO^4H^2 = \overset{cal}{13,70}$ |
| Nicotine | 6,55 | $+ {}^1/_2 SO^4H^2 = 9,54$ |
| Nicotine | » | $+ 2SO^4H^2 = 13,46$ |
| Pyridine | 2,20 | $+ {}^3/_4 SO^4H^2 = 6,47$ |

TABLEAU II.

Tableau II. — *Valeurs thermiques de divers alcaloïdes.*

| | CHALEUR MOLÉCULAIRE | | |
|---|---|---|---|
| | Chaleur de dissolution dans l'eau. | Neutralisation par HCl. | Chaleur totale. |
| **BASES LIQUIDES** | | | |
| Ammoniaque (liquide) | 4,4 | 12,45 | 16,85 |
| Triméthylamine | 8,75 | 9,00 | 17,75 |
| Éthylamine | 6,30 | 13,40 | 19,70 |
| Di-éthylamine | 8,20 | 12,30 | 20,50 |
| Tri-éthylamine | 10,00 | 9,60 | 19,60 |
| Propylamine | 6,15 | 13,85 | 20,00 |
| Dipropylamine | 7,55 | 13,45 | 21,00 |
| Isobutylamine | 6,00 | 13,95 | 19,95 |
| Di-isobutylamine | 7,05 | 13,15 | 20,20 |
| Amylamine | 5,00 | 14,50 | 19,50 |
| Pipéridine | 6,35 | 13,02 | 19,37 |
| Allylamine | 4,70 | 13,50 | 18,20 |
| Benzylamine | 2,55 | 12,85 | 15,40 |
| Nicotine | 6,55 | $11{,}50 = \left\{\begin{array}{l}8{,}05\\3{,}45\end{array}\right\}$ | 18,05 |
| avec excès d'acide (4HCl) | » | » | 18,60 |
| **BASES FAIBLES** | | | |
| Pyridine | 2,20 | 5,20 | 7,40 |
| avec excès d'acide (1,5HCl) | » | » | 5,55 |
| Aniline | —0,10 | 7,50 | 7,40 |
| avec excès d'acide (1,5HCl) | » | » | 8,30 |
| Méthylaniline | ? | » | 6,90 |
| avec excès d'acide (1,5HCl) | » | » | 8,20 |
| Diméthylaniline | ? | » | 6,80 |
| avec excès d'acide (1,5HCl) | » | » | 7,80 |
| Quinoléine | ? | » | 6,80 |
| Paraphénylène-diamine (solide) | —3,80 | $14{,}70 = \left\{\begin{array}{l}8{,}50\\5{,}90\end{array}\right\}$ | 10,90 |
| O.-phénylène-diamine (solide) | ? | $10{,}10 = \left\{\begin{array}{l}7{,}00\\3{,}10\end{array}\right\}$ | » |
| Métaphénylène-diamine (solide) | —3,20 | $11{,}70 = \left\{\begin{array}{l}7{,}00\\4{,}70\end{array}\right\}$ | 8.50 |

Plusieurs données inscrites dans le deuxième tableau présentant une importance particulière, ont été vérifiées par une marche différente de celle qui a été exposée plus haut. Ainsi, pour la pipéridine, j'ai vérifié la chaleur totale en brisant dans de l'eau acidulée des ampoules de verre renfermant l'alcaloïde à l'état liquide.

| | HCl ÉTENDU | PIPÉRIDINE | ÉLÉVATION de température. | CORRECTION |
|---|---|---|---|---|
| Expérience I............ | cc<br>250 | gr.<br>4,903 | o<br>4,36 | + 0,04 |
| Expérience II........... | 140 | 1,565 | 2,43 | + 0,03 |

Ces deux opérations ont été exécutées vers 19°.

Le calcul donne pour valeur de la chaleur totale $19^{cal},38$ dans le premier cas, et $19^{cal},43$ dans le deuxième.

La moyenne de ces deux nombres concorde d'une façon satisfaisante avec celui qui est inscrit dans le deuxième tableau.

J'ai vérifié la chaleur de neutralisation de la pyridine, en déplaçant par la potasse en léger excès cet alcaloïde dissous à l'état de chlorhydrate neutre $AzC^5H^5,HCl$. J'ai trouvé par ce procédé 5,40, nombre qui diffère peu de celui que nous avons adopté.

*Chaleur de dissolution des chlorhydrates.* — Le chlorhydrate de pipéridine a été obtenu en évaporant sa solution aqueuse au bain-marie, puis en essorant sur du papier à filtre les cristaux refroidis et en achevant la dessiccation dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré.

6 grammes de ce sel, projetés dans 200 centimètres cubes d'eau, ont produit un abaissement de température égal à 0°,23; d'autre part, $3^{gr},35$ du même chlorhydrate, projetés dans $67^{gr},6$ d'eau, ont abaissé la température de — 0°,36.

Le calcul, en tenant compte d'un très faible excès d'acide chlorhydrique libre (1/1000$^e$ environ du poids du sel), donne pour le premier essai — $1^{cal},08$ et pour le deuxième — $0^{cal},96$.

La deuxième expérience ayant été faite sur un sel presque neutre et par pesées, on peut admettre — 1 calorie pour la chaleur de dissolution moléculaire du chlorhydrate de pipéridine.

*Chlorhydrate d'aniline.* — 5 grammes de ce sel, projetés dans 100 centimètres cubes d'eau, ont provoqué un abaissement de température de 1°; ce qui correspond à une chaleur de dissolution moléculaire égale à — $2^{cal},73$.

En opérant sur 2 grammes de sel et 100 grammes d'eau on trouve — $2^{cal},66$. Ce nombre est légèrement plus faible que le précédent, mais la dilution est deux fois et demie plus grande et parait être positive comme pour les sels de zinc.

*Chlorhydrate de pyridine.* — La préparation de ce sel à l'état pur et solide présente des difficultés qui paraissent provenir de l'existence d'un bichlorhydrate très déliquescent. J'ai opéré sur deux échantillons obtenus par l'action d'HCl sec sur la pyridine refroidie. Ils contenaient un léger excès d'acide.

Ces excès ont été mesurés à l'aide de liqueurs titrées, avec l'orangé n° 3 comme révélateur, et sont entrés en ligne de compte dans le calcul de la chaleur de dissolution moléculaire du sel de la dissolution.

1 molécule de chlorhydrate de pyridine, renfermant au maximum 0,5 0/0 d'acide en excès, dégage $+ 0^{cal},15$ en se dissolvant dans un litre d'eau.

La dilution de ce chlorhydrate se fait donc avec un dégagement de chaleur qui paraît augmenter avec la dilution.

On a tenu compte, dans le calcul des chaleurs de dissolution, des calories dégagées par la dissolution de l'excès d'acide ou de l'excès de base.

Tableau III. — *Chaleur de dissolution des sels, vers 17°.*

| | | |
|---|---|---|
| Chlorhydrate | d'ammoniaque | −4 |
| — | d'éthylamine | −2,23 |
| — | de diéthylamine | −1,49 |
| — | de triéthylamine | −0,52 |
| — | de propylamine | −0,34 |
| — | de dipropylamine | +2,21 |
| — | d'iso-butylamine | −0,74 |
| — | de di-isobutylamine | +3,68 |
| — | d'amylamine | −1,37 |
| — | de benzylamine | −3,83 |
| — | de pipéridine | −1,00 |
| — | d'aniline | −2,70 |
| — | de pyridine | +0,15 à +0,30 |

### N° 120. — Action de l'acide fluorhydrique sur la diastase ;
Par **M.** le Dr **J. EFFRONT.**

Dans notre première note (1), nous avons exposé les résultats que nous avons obtenus en étudiant l'action des acides minéraux, et celle de l'acide fluorhydrique en particulier, sur la fermentation lactique et la fermentation butyrique. Nous avons trouvé que l'acide fluorhydrique agissait beaucoup plus énergiquement que les autres acides minéraux, et qu'à doses relativement très faibles, il ralentissait ou arrêtait complètement le développement des ferments lactique et butyrique.

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **4**, p. 337.

Pour pouvoir utiliser cette propriété de l'acide fluorhydrique dans la saccharification des matières amylacées, où la présence de ces ferments est particulièrement préjudiciable, il fallait nous assurer que les doses qui suffisaient pour combattre les fermentations nuisibles n'exerceraient pas une action défavorable sur la diastase.

A cet effet, nous avons institué une série d'expériences comparatives en opérant la saccharification en présence de doses différentes d'acide fluorhydrique, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique.

Nous nous sommes servi d'une infusion de malt vert, préparée en exposant à la température de 15° C., pendant huit à dix heures, un mélange de 5 parties d'eau et de 1 partie de malt broyé. Au bout de ce temps, les drèches ont été séparées par tamisage et le liquide a été abandonné à lui-même. Après dépôt, nous avons décanté le liquide clair et filtré.

Des portions de cette infusion ont été additionnées de différentes doses d'acide et chauffées à 30° C. au bain-marie pendant sept jours. Pour déterminer l'action des acides sur la diastase, nous avons prélevé au commencement de l'opération, et ensuite toutes les vingt-quatre heures, des échantillons de 5 centimètres cubes sur chaque portion. Les échantillons ont été versés chacun dans un flacon contenant 200 centimètres cubes d'empois d'amidon. La

| NUMÉROS | ACIDE fluorhydrique milligrammes pour 100 c. c. | AU DÉBUT | | 2e JOUR | | 3e JOUR | | 4e JOUR | | 7e JOUR | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Maltose. | Pouvoir saccharifiant de la diastase. | Maltose. | Pouvoir saccharifiant de la diastase. | Maltose. | Pouvoir saccharifiant de la diastase. | Maltose. | Pouvoir saccharifiant de la diastase. | Maltose. | Pouvoir saccharifiant de la diastase. |
| 1 | 0 | 2.76 | 100 | 1.89 | 68 | 1.59 | 57 | 0.32 | 12 | 0 | 0 |
| 2 | 2 | 2.73 | 99 | 2.35 | 85 | 2 32 | 84 | 0.7 | 25 | 0.57 | 20 |
| 3 | 3 | 2.76 | 100 | 2.39 | 87 | 2.38 | 87 | 1.08 | 40 | 0 83 | 30 |
| 4 | 5 | 2.78 | 101 | 2.57 | 93 | 2.47 | 89 | 1.38 | 50 | 1.14 | 41 |
| 5 | 7 | 2.88 | 104 | 2.61 | 95 | 2.53 | 91 | 2.21 | 80 | 1.18 | 43 |
| 6 | 10 | 2.85 | 103 | 2.22 | 80 | 1.87 | 68 | 1.37 | 50 | 1.21 | 44 |
| 7 | 13 | 2.79 | 101,08 | 1.80 | 65,2 | 1.77 | 64 | 1.23 | 45 | 1.23 | 45 |
| 8 | 15 | 2.73 | 99 | 1.77 | 64 | 1.71 | 62 | 1.20 | 44 | 1.14 | 41 |
| 9 | 20 | 2.37 | 86 | 1.83 | 66 | 1.41 | 51 | 0.87 | 32 | 0.81 | 29 |
| 10 | 25 | 2.34 | 85 | 1.74 | 63 | 1.38 | 50 | 0 | 0 | 0 | 0 |

saccharification a été opérée pendant trois quarts d'heure à 55°, puis la diastase a été détruite par une ébullition rapide, et le maltose a été dosé après refroidissement.

Un échantillon non additionné d'acide nous a servi de terme de comparaison.

Dans le tableau précédent, nous ne résumons que les résultats obtenus avec l'acide fluorhydrique :

Comme pouvoir saccharifiant normal de la diastase, nous avons pris la quantité de maltose trouvée dans l'échantillon n° 1 au début de l'expérience, et nous l'avons exprimée par 100. Il correspond, pour l'expérience en question, à 2$^{gr}$,76 de maltose pour 100 centimètres cubes de moût.

Nous constatons que, dans cet échantillon non additionné d'acide fluorhydrique, le pouvoir saccharifiant était descendu, après vingt-quatre heures, à 68; le troisième jour, il était de 57 ; le quatrième, il était tombé à 12, et, après sept jours, le liquide était dépourvu de tout pouvoir saccharifiant. Toutes les conditions des expériences sur l'échantillon n° 1 ayant été rigoureusement identiques, il est évident que c'est uniquement à l'altération spontanée du liquide qu'il faut attribuer l'abaissement de son pouvoir saccharifiant.

Tout autres sont les résultats fournis par les échantillons additionnés d'acide fluorhydrique. C'est ainsi que, même après six fois vingt-quatre heures, ils ont tous gardé la puissance de saccharifier l'amidon, sauf le n° 10, qui a reçu une dose trop forte d'acide et qui a eu sa diastase coagulée.

On voit, d'après ces résultats, que la présence d'acide fluorhydrique est très favorable à la conservation de la diastase. Mais les doses qui, comme nous l'avons dit dans notre première note, arrêtent complètement les fermentations lactique et butyrique (25 milligr. HFl pour 100 c. c.), sont néfastes à la vitalité de la diastase. Ce sont les échantillons n$^{os}$ 4, 5 et 6 qui donnent la dose d'acide la plus favorable à la conservation de la diastase.

En ce qui concerne les acides chlorhydrique et sulfurique, il résulte de nos expériences qu'à doses relativement faibles (2 à 5 milligr. pour 100 c. c.), ils excitent au début le pouvoir de la diastase, mais que leur action devient, après un certain temps, nuisible.

Nous avons répété les mêmes expériences en ajoutant les acides minéraux, non à l'infusion du malt, mais au moût à saccharifier au moment même de l'opération. Le but de ces expériences était d'élucider l'action des acides minéraux sur la diastase pendant la saccharification même, car l'altération de la diastase peut se produire à deux moments différents : dans l'infusion, avant son emploi, et dans le moût, lors de la saccharification.

Les résultats que nous avons obtenus en opérant la saccharification à 55° C. sont à peu près analogues à ceux que nous avons exposés plus haut. Ils nous montrent que les quantités d'acides minéraux capables d'arrêter les fermentations lactique et butyrique ont une influence défavorable sur la diastase à la température d'environ 60° C. Leur emploi est donc inutile dans ces conditions.

Il nous reste à déterminer si leur action est au même degré nuisible dans la saccharification à 30° C. Cette question a une très grande importance. Dans l'industrie, la saccharification se fait, le plus souvent, à 55°, et cette opération dure tout au plus deux heures. Les ferments nuisibles se développent très peu pendant ce temps, et la diastase ne subit pas d'altération de ce fait. Mais pendant la période secondaire de saccharification qui, dans les distilleries, se prolonge de deux à trois jours, c'est-à-dire durant toute la fermentation, à la température moyenne de 30° C., les fermentations acides augmentent considérablement, la diastase se coagule, et il en résulte une perte notable dans la production de l'alcool.

Dans cette série d'expériences, nous avons ajouté à chaque échantillon de 300 centimètres cubes d'empois d'amidon, 30 centimètres cubes d'infusion et une quantité déterminée d'acide fluorhydrique, et nous avons saccharifié au bain-marie à 30° C.

Voici les résultats obtenus par l'acide fluorhydrique :

| NUMÉROS | ACIDE fluorhydrique, milligrammes pour 100 c. c. | 15 HEURES | | 32 HEURES | | 72 HEURES | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Maltose pour 100 c. c. de liquide. | Maltose pour 100 c. c. d'hydrocarbonés. | Maltose pour 100 c. c. de liquide. | Maltose pour 100 c. c. d'hydrocarbonés. | Maltose pour 100 c. c. de liquide. | Maltose pour 100 c. c. d'hydrocarbonés. |
| 1 | 0 | 3.80 | 69.50 | 4.08 | 74.50 | 4.06 | 74.31 |
| 2 | 1.5 | 3.78 | 69.50 | 4.16 | 75.85 | 4.17 | 75.82 |
| 3 | 2 | 3.82 | 69.48 | 4.24 | 77.15 | 4.22 | 77.25 |
| 4 | 2.5 | 3.88 | 70.91 | 4.21 | 77.25 | 4.27 | 77.41 |
| 5 | 5 | 4.08 | 74.51 | 4.32 | 78.40 | 4.51 | 81.93 |
| 6 | 7 | 4.06 | 74.10 | 4.29 | 78.10 | 4.92 | 82.85 |
| 7 | 10 | 3.86 | 69.48 | 4.48 | 81.92 | 5.15 | 93.12 |
| 8 | 15 | 3.60 | 66.05 | 3.76 | 68.99 | 3.75 | 68.80 |
| 9 | 25 | 2.45 | 45.20 | 2.44 | 45.10 | 2.44 | 45.30 |
| 10 | 40 | 1.84 | 33.96 | » | » | » | » |
| 11 | 50 | 1.25 | 21.60 | » | » | » | » |

On voit que la quantité de maltose formée après trente-deux heures de saccharification est plus grande dans les échantillons modérément acidulés que dans l'échantillon non acidulé, et que 7 à 10 milligrammes d'acide fluorhydrique par 100 centimètres cubes permettent d'obtenir une saccharification très profonde de l'amidon (n° 7, 93,1 0/0 de maltose, 7,9 0/0 de dextrine).

Les résultats fournis par les acides chlorhydrique et sulfurique ont été beaucoup moins bons : le premier a fourni un maximum de 75,4, le dernier de 76,4 de maltose pour 100 d'hydrocarbonés.

On sait que, dans la saccharification d'un moût de céréales, l'altération de la diastase se produit beaucoup plus rapidement que dans celle d'un empois d'amidon. Il était donc très intéressant d'étudier l'action que la présence d'acide fluorhydrique exercerait sur la saccharification d'un moût de céréales.

Nous avons fait macérer sous pression de 3 atmosphères, pendant deux heures, 4 kilogrammes de maïs avec 15 litres environ d'eau. Après la macération, le moût, refroidi à 30°, a été additionné d'infusion de malt, et le mélange a été divisé en portions égales, dont chacune a reçu une dose différente d'acide fluorhydrique. La saccharification a été opérée à 30° et a duré trois jours.

Nous résumons aussi brièvement que possible les résultats obtenus.

L'échantillon non additionné d'acide fluorhydrique a donné une coloration bleue avec la teinture d'iode ; les échantillons qui ont reçu de 1 à 4 milligrammes d'acide fluorhydrique pour 100 centimètres cubes de liquide se sont colorés en rouge ; ceux qui ont reçu de 5 à 20 milligrammes sont restés incolores après addition d'eau iodée.

La quantité de matière sèche trouvée dans chaque échantillon augmentait avec la dose d'acide fluorhydrique. L'échantillon témoin a donné, après vingt-quatre heures, 3,8 de matière sèche pour 100 de liquide ; avec 2 milligrammes d'acide fluorhydrique, la quantité de matière sèche s'est élevée à 8,10 ; avec 5 milligrammes, à 9,68, et enfin avec 12 milligrammes d'acide, elle a atteint 11,2 0/0.

La teneur en maltose des échantillons augmentait avec l'accroissement de leur teneur en matière sèche. L'échantillon témoin ne contenait point de maltose après trois jours de saccharification ; avec 1 milligramme d'acide fluorhydrique, nous avons obtenu, dans le même laps de temps, 15,35 de sucre pour 100 de matière sèche ; avec 4 milligrammes, 68,39 0/0 ; avec 9 milligrammes, 71,39, et avec 10 milligrammes, 74,62.

L'analyse de ce dernier échantillon nous a donné, pour 11,19 de matière sèche, 8,35 de maltose, 1,27 de dextrine et 0,571 d'autres substances. Il en résulte que 9,62 d'hydrocarbonés ont fourni 8,35 de maltose ; 100 parties d'amidon se sont donc dédoublées en 86,79 de maltose et 13,21 de dextrine. En répétant ces expériences, nous avons obtenu des rendements plus élevés encore. Dans un cas, le produit de la saccharification à 30° contenait 96 0/0 de maltose et 4 0/0 de dextrine.

Ces résultats nous ont révélé un fait de la plus haute importance, c'est que la température la plus favorable à la saccharification n'est pas située entre 50 et 60°, comme on l'admet généralement. Ces températures sont simplement nuisibles aux ferments lactiques et butyriques et se montrent, de ce chef, favorables au point de vue du rendement. Mais quand il ne s'agit plus de combattre ces fermentations accessoires, la température la plus favorable à l'action de la diastase est située beaucoup plus bas.

### N° 121. — **Action de l'iodure d'isopropyle sur l'ammoniaque aqueuse, en proportion équimoléculaire, à 100°** ; par **MM. H.** et **A. MALBOT.**

Cette action se fait avec une certaine lenteur dans des tubes scellés disposés verticalement. Mais comme l'expérience a montré à l'un de nous que la transformation était totale, à froid, après un temps assez long, il n'y avait pas de raison pour qu'elle s'arrêtât, en chemin, à 100°. Lente au début, elle s'avive à partir du deuxième jour. On voit la couche aqueuse augmenter peu à peu aux dépens de la couche éthérée. L'augmentation est surtout sensible pendant le troisième jour. A la fin, vers le quatrième jour, il reste une toute petite couche huileuse surnageante.

L'iodhydrate d'ammoniaque, qui se forme dans l'opération, est assez abondant pour cristalliser à chaud dans la liqueur. On voit aussi, à de certains moments, des aiguilles et des paillettes déposées à chaud ; mais ordinairement elles ne se montrent que dans la couche éthérée, et quand celle-ci a disparu, elles se trouvent dissoutes dans l'eau. Par refroidissement, elles se déposent de nouveau, mais en faible quantité.

Bien que la température de 100° ait pu paraître assez modérée, pour éviter la formation de propylène, on constate, néanmoins, à l'ouverture des tubes, un vif dégagement gazeux. Un tube, qui contenait 25 grammes d'iodure d'isopropyle, a donné 285 centimètres cubes de gaz, dont 185 centimètres cubes absorbables par le brome; un autre, qui contenait 13 grammes d'iodure d'isopropyle, a donné 125 centimètres cubes de gaz, dont 40 centimètres cubes absorbables par le brome.

La production du propylène est un fait important, sur lequel nous reviendrons tout à l'heure.

La liqueur qui reste dans le tube est sensiblement neutre: l'éther et l'ammoniaque sont entièrement épuisés, sans excédant de l'un ni de l'autre; c'est la condition pour que les bases se trouvent à l'état de sels.

En ajoutant un peu d'eau à la liqueur, les cristaux se dissolvent; le tout est traité par un excès de potasse et soumis à la distillation. Les bases, mises en liberté, sont recueillies dans l'eau. On les neutralise par l'acide chlorhydrique et l'on évapore au bain-marie. En reprenant plusieurs fois le résidu par l'alcool, on sépare la majeure partie du sel ammoniac. Il reste un chlorhydrate sirupeux, que l'on transforme en chloroplatinate. Ce chloroplatinate, débarrassé d'un peu de chloroplatinate d'ammonium, cristallise dans l'eau en magnifiques aiguilles prismatiques. C'est du chloroplatinate de mono-isopropylamine pur $PtCl^4.2HClAz(C^3H^7)H^2$.

A l'analyse, 687 milligrammes ont fourni 256 milligrammes de platine.

Ces nombres correspondent, en centièmes, à :

| | Expérience. | Théorie. |
|---|---|---|
| Pt | 37,26 | 37,28 |

Les eaux-mères du chloroplatinate de mono-isopropylamine donnent un résidu assez faible, contenant 35,90 0/0 de platine ce qui indique la présence de la diisopropylamine (1).

La quantité de diisopropylamine est d'ailleurs très faible et tout à fait hors de proportion avec la quantité d'ammoniaque retrouvée à l'état de sel.

Il est vrai qu'une portion notable du sel d'ammoniaque correspond à la formation du propylène signalé plus haut, ce qui diminue le rendement en diisopropylamine.

Nous nous proposons de rechercher si, dans les conditions de l'expérience, la formation de propylène est due à la décomposition de l'iodure d'isopropyle par la chaleur seule, ou à un travail de destruction et de reproduction de la diisopropylamine, en présence de l'iodure isopropylique.

(1) La teneur en platine du chloroplatinate de diisopropylamine est de 32,19 °/₀.

### N° 122. — Action du chlorure d'isopropyle sur l'ammoniaque aqueuse, en proportion équimoléculaire, vers 140° ; par MM. H. et A. MALBOT.

Le chlorure d'isopropyle a été obtenu en chauffant, en vase clos, l'iodure d'isopropyle pur avec du bichlorure du mercure, et rectifiant le produit obtenu dans un tube Le Bel.

Le chlorure d'isopropyle est introduit avec de l'ammoniaque aqueuse très concentrée dans des tubes scellés, chauffés vers 140°.

Après vingt-quatre heures, la couche éthérée surnageante ne paraît pas avoir diminué, et, en outre, lorsqu'on laisse refroidir les tubes, on ne voit pas la couche aqueuse se remplir de cristaux de sel ammoniac.

Douze heures après, la diminution de la couche surnageante, sans être considérable, est sensible. Cependant, quand on laisse refroidir les tubes, on ne voit les cristaux de sel ammoniac occuper qu'une portion de la couche aqueuse, au lieu d'occuper toute cette couche et de déborder dans la couche surnageante, comme il arrive avec les isobutylamines ou les orthopropylamines.

Néanmoins, comme il était à supposer que dans ces conditions, il s'était formé une quantité notable de propylène, les tubes furent ouverts, par précaution, et il y eut, en effet, un vif dégagement gazeux.

L'opération était d'ailleurs près de son terme, car il restait seulement un neuvième environ de l'ammoniaque mise en œuvre. Du reste, comme il y avait une quantité considérable de chlorure d'isopropyle non transformé, il fallait que les amines fussent, en partie au moins, à l'état de liberté. C'est ce que l'on constate à l'aide des traitements constamment employés par l'un de nous dans tous les cas où il y a deux couches (1).

Les deux couches sont séparées à l'aide d'un entonnoir à robinet. Les *couches surnageantes*, réunies, sont lavées à l'eau. Une portion se dissout : on la transforme en chlorhydrate et en chloroplatinate. L'analyse accuse un mélange de mono- et de diisopropylamine.

La portion des couches surnageantes qui ne s'est pas dissoute dans l'eau, distille presque entièrement avant 60°. Elle est composée essentiellement de chlorure d'isopropyle.

---

(1) Mémoire sur une nouvelle théorie générale de la préparation des monammoniums par le procédé d'Hofmann, par M. H. Malbot (*Ann. de chim. et de phys.*, mars 1888.)

Le résidu de la distillation est alcalin; il contient de la diisopropylamine, que l'on caractérise par son chloroplatinate.

Les *couches aqueuses* donnent, par évaporation, les chlorhydrates tout formés dans l'opération. On reprend plusieurs fois par l'alcool, pour éliminer la majeure partie du sel ammoniac. Il reste un chlorhydrate pâteux qu'on transforme en chloroplatinate. L'analyse accuse un mélange de mono- et de diisopropylamine, dans lequel la mono-isopropylamine domine.

En résumé, il se forme de la mono- et de la diisopropylamine, en partie libres et en partie combinées.

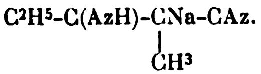
L'état de liberté différencie le résultat donné par le chlorure d'isopropyle d'avec celui que fournit l'iodure, puisque, avec ce dernier éther, les amines sont entièrement à l'état de sels. Il ne s'ensuit pas cependant que le *mode d'action* des deux éthers soit différent : ils procèdent tous deux par simple union avec l'ammoniaque ou la mono-isopropylamine, mais avec des énergies différentes.

C'est parce que l'affinité du chlorure d'isopropyle est moindre que celle de l'iodure, qu'il reste une portion considérable du chlorure non transformée, et qu'une partie des isopropylamines est libre.

A cet égard, on peut dire que le chlorure d'isopropyle s'écarte de l'iodure d'isopropyle, pour se rapprocher des chlorures orthopropylique, isobutylique, iso-amylique, qui fournissent des amines libres en grande quantité. Il y a cependant une différence essentielle : c'est qu'on obtient facilement la *tri*-orthopropylamine, la *tri* isobutylamine et la *tri*-iso-amylamine, alors qu'on ne peut aller au delà de la diisopropylamine.

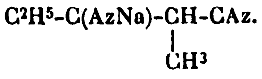
### N° 123. — Sur un procédé général de synthèse des éthers β-cétoniques; par M. L. BOUVEAULT.

Dans un précédent mémoire (*Bull.*, 3e série, t. **1**, p. 548), nous avons établi, M. Hanriot et moi, que le sodium, agissant sur le propionitrile en solution dans l'éther absolu, donnait naissance à un dérivé sodé de constitution :



$$C^2H^5\text{-}C(AzH)\text{-}\underset{\overset{|}{CH^3}}{C}Na\text{-}CAz.$$

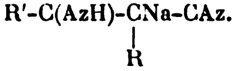
M. E. von Meyer avait connu également l'existence de ce dérivé sodé, mais il lui avait donné une constitution différente :



$$C^2H^5\text{-}C(AzNa)\text{-}\underset{\overset{|}{CH^3}}{C}H\text{-}CAz.$$

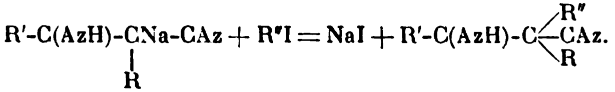
Ce savant et quelques-uns de ses élèves (1) ont étudié la polymérisation d'un certain nombre de nitriles dans les mêmes conditions. Ils ont reconnu que les nitriles primaires gras se comportaient vis-à-vis du sodium comme le fait le propionitrile; ils ont même pu obtenir des composés mixtes provenant de l'action du sodium sur un mélange de deux nitriles.

Si nous interprétons leurs expériences, comme nous l'avons fait pour les nôtres sur le cyanure d'éthyle, il résulte que, si l'on fait réagir le sodium sur un mélange d'un nitrile primaire $R—CH^2—CAz$ et d'un autre nitrile $R'—CAz$. dissous dans l'éther absolu, il se formera un dérivé sodé condensant les deux molécules de constitution :



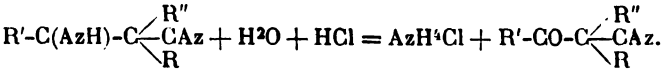
$$R'\text{-C(AzH)-}\underset{\underset{R}{|}}{\text{C}}\text{Na-CAz.}$$

Ce dérivé sodé, traité, comme nous l'avons fait dans le cas du propionitrile, par un iodure alcoolique $R''I$, réagira suivant l'équation :



$$R'\text{-C(AzH)-}\underset{\underset{R}{|}}{\text{C}}\text{Na-CAz} + R''I = NaI + R'\text{-C(AzH)-C}\begin{smallmatrix}\diagup R'' \\ \text{—CAz.} \\ \diagdown R\end{smallmatrix}$$

Si l'on décompose le nouveau composé par l'acide chlorhydrique concentré et froid, il se dédoublera :



$$R'\text{-C(AzH)-C}\begin{smallmatrix}\diagup R'' \\ \text{—CAz} \\ \diagdown R\end{smallmatrix} + H^2O + HCl = AzH^4Cl + R'\text{-CO-C}\begin{smallmatrix}\diagup R'' \\ \text{—CAz.} \\ \diagdown R\end{smallmatrix}$$

Or, cette formule est l'expression la plus générale d'un *nitrile β-cétonique;* on a donc le droit d'espérer pouvoir préparer par cette méthode tous les *nitriles β-cétoniques.*

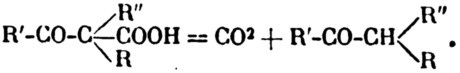
Avant les travaux de M. E. von Meyer et de ses élèves, et ceux de M. Hanriot et les miens, on ne connaissait qu'un seul composé appartenant à la classe des nitriles β-cétoniques, c'est la *cyanacétophénone,* obtenue par M. Haller par un procédé tout différent de celui que nous venons d'indiquer.

*Propriétés des nitriles β-cétoniques.* — Cette fonction nouvelle, la fonction nitrile β-cétonique, jouit d'intéressantes propriétés. Les différents nitriles ne sont pas saponifiés par la potasse alcoolique, il ne se dégage même à l'ébullition que des traces d'ammoniaque.

*Transformation en cétones des nitriles β-cétoniques.*—L'acide chlorhydrique les attaque lentement à l'ébullition, mais il les saponifie complètement à 140-150° avec formation de chlorhydrate d'ammoniaque; mais l'acide β-cétonique qui prend naissance, n'étant pas stable dans ces conditions, se dédouble en une cétone et en acide carbonique.

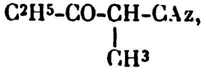
---

(1) E. von Meyer, *Journal für praktische Chemie,* 3e série, t. **39**, p. 30. — R. Holtzwart, *ibid,* p. 230. — R. Wache, *ibid,* p. 245.



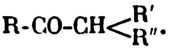
$$R'\text{-CO-C}\left\langle\begin{matrix}R''\\ COOH\\ R\end{matrix}\right. = CO^2 + R'\text{-CO-CH}\left\langle\begin{matrix}R''\\ R\end{matrix}\right. .$$

Cette réaction, qui a été appliquée pour la première fois par M. E. von Meyer au *méthylpropionylacétonitrile*



$$\begin{matrix}C^2H^5\text{-CO-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-CAz,}\end{matrix}$$

a été étendue, par M. Hanriot et moi, aux nitriles que nous avons obtenus. On peut la considérer aujourd'hui comme générale et comme permettant de préparer toutes les cétones de formule.

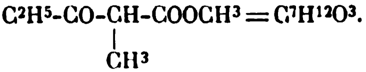


$$R\text{-CO-CH}<^{R'}_{R''}.$$

c'est-à-dire toutes celles dans lesquelles les deux atomes de carbone attachés au carbonyle ne sont pas tous les deux tertiaires.

*Transformation des nitriles β-cétoniques dans les éthers correspondants.* — J'ai réussi, par un procédé bien connu, à transformer intégralement un nitrile en un éther β-cétonique. Ce procédé consiste à faire passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans un mélange en proportions moléculaires du nitrile et d'un alcool, mélange refroidi à 0°. Quand le gaz cesse d'être absorbé, ce qui arrive quand il s'en est dissous une quantité correspondant à deux molécules, on abandonne le produit à lui-même pendant vingt-quatre heures dans un endroit frais, puis on le décompose par l'eau. Il se sépare une couche huileuse qu'on lave, sèche et rectifie. Les rendements sont presque théoriques.

J'ai ainsi préparé le *méthylpropionylacétate de méthyle* avec son nitrile et l'alcool méthylique. C'est un liquide incolore, d'une odeur assez agréable et bouillant à 185°. L'analyse a donné :



$$C^2H^5\text{-CO-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-COOCH}^3 = C^7H^{12}O^3.$$

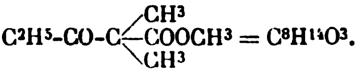
| | I. | II. | Calculé pour $C^7H^{12}O^3$. |
|---|---|---|---|
| C.................... | 57.71 | 57.69 | 58.33 |
| H.................... | 8.15 | 8.12 | 8.33 |

J'ai pris la densité de vapeur de ce composé dans la vapeur de diphénylamine à 310°. Dans ces conditions, sa vapeur se dissocie; mais si l'on remplace la diphénylamine par le diphényle qui bout à 250°, la dissociation est presque insignifiante.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Poids moléculaire................. | 142.8 | 144 |

Ce composé avait déjà été obtenu par Israël (1) dans l'action du sodium sur le propionate de méthyle.

Je me suis servi de la même méthode pour transformer le *diméthylpropionylacétonitrile* en *diméthylpropionylacétate de méthyle*



$$C^2H^5\text{-CO-C}\begin{array}{l}\diagup CH^3\\ -COOCH^3\\ \diagdown CH^3\end{array} = C^8H^{14}O^3.$$

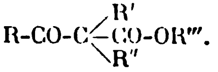
Cet éther est un liquide incolore d'une odeur camphrée assez agréable, bouillant à 188-188°,5. L'analyse a donné :

| | | Calculé pour $C^8H^{14}O^3$. |
|---|---|---|
| C. ............................ | 61.17 | 60.75 |
| H ............................ | 9.10 | 8.86 |

Sa vapeur se dissocie dans la vapeur de diphénylamine, mais on a pu prendre sa densité dans celle du diphényle,

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Poids moléculaire................. | 158.1 | 158 |

Cette transformation des nitriles en éthers est absolument générale; il s'ensuit que l'on pourra préparer, à l'aide de leurs nitriles, tous les éthers β-cétoniques.



$$R\text{-CO-C}\begin{array}{l}\diagup R'\\ -CO\text{-}OR'''\\ \diagdown R''\end{array}.$$

Le nombre énorme de synthèses de toutes sortes qui ont été faites avec le plus simple de ces éthers, l'éther acétylacétique, donne un grand intérêt à la préparation de ses homologues supérieurs.

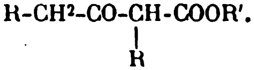
On ne connait actuellement que deux procédés permettant d'obtenir des éthers β-cétoniques :

1° L'action du sodium sur les éthers des acides gras qui ne donne des résultats qu'avec l'éther acétique et l'éther propionique ;

2° Un procédé indiqué par M. Hamonet qui semble satisfaisant, mais qui ne permet d'obtenir que les éthers β-cétoniques rentrant dans la formule générale.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. **231**, p. 197.

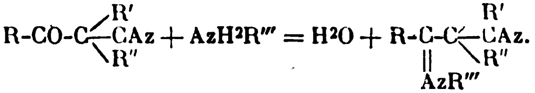


$$R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOR'.$$

*Transformation des nitriles β-cétoniques en les amides correspondantes.* — J'ai pu également transformer les nitriles en amides au moyen de l'eau oxygénée, procédé indiqué par Radziszewski (*D. ch. G.*, t. **18**, p. 355). J'ai obtenu ainsi la *méthylpropionylacétamide* déjà décrite par Israël (*loc. cit.*) et la *diméthylpropionylacétamide*, qui forme de belles aiguilles incolores fondant à 66°. Ce corps est extrêmement soluble dans l'eau et dans les autres dissolvants neutres.

*Action de l'ammoniaque et des amines sur les nitriles β-cétoniques.* — L'ammoniaque, en solution alcoolique chauffée en tubes scellés avec les nitriles β-cétoniques, reproduit les composés amidés qui ont servi à préparer ces nitriles eux-mêmes; ce fait, qui a été observé par M. E. von Meyer sur le méthylpropionylacétonitrile, peut aisément être généralisé.

J'ai constaté qu'il se faisait une réaction entièrement analogue entre ces nitriles et les amines aromatiques primaires :

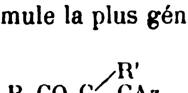


$$R\text{-}CO\text{-}\overset{R'}{\underset{R''}{C}}\text{-}CAz + AzH^2R''' = H^2O + R\text{-}\underset{\displaystyle AzR'''}{\underset{\|}{C}}\text{-}\overset{R'}{\underset{R''}{C}}\text{-}CAz.$$

Les amines secondaires et tertiaires ne réagissent pas; un mémoire suivant donnera le détail de ces expériences.

*Classification des nitriles β-cétoniques.* — Jusqu'ici toutes les réactions que nous avons indiquées sont communes à tous les nitriles β-cétoniques; il n'en sera pas toujours de même, ce qui nous force à donner de ces composés une classification.

Si l'on considère la formule la plus générale d'un nitrile β-cétonique

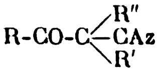


$$R\text{-}CO\text{-}\overset{R'}{\underset{R''}{C}}\text{-}CAz,$$

on voit qu'on peut les diviser en trois classes suivant qu'on fait $R' = R'' = H$ ou seulement $R'' = H$. Ces trois classes seront représentées par les trois formules générales :

$R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CAz$ nitriles de la 1re classe ou primaires,

$R\text{-}CO\text{-}CHR'\text{-}CAz$ nitriles de la 2e classe ou secondaires,



$R\text{-}CO\text{-}\overset{R''}{\underset{R'}{C}}\text{-}CAz$ nitriles de la 3e classe ou tertiaires.

Les nitriles de la 1<sup>re</sup> catégorie semblent se polymériser très aisément et n'ont pu être étudiés ; nous ne considérerons donc que ceux des deux autres catégories.

On se rend compte immédiatement que les nitriles β-cétoniques secondaires possèdent un atome d'hydrogène basique (situé entre CO et CAz) qui doit leur donner une physionomie spéciale. Ces nitriles jouissent en effet de propriétés acides et de propriétés condensantes que nous avons soigneusement étudiées, et qui n'appartiennent pas aux nitriles β-cétoniques tertiaires.

Nous avons déjà cité, M. Hanriot et moi, l'existence d'un sel de sodium d'un nitrile secondaire, le *méthylpropionylacétonitrile*. J'ai voulu voir s'il ne serait pas possible d'en préparer un sel de cuivre en le traitant par une solution alcoolique d'acétate cuivrique. Il se fait dans ces conditions un précipité amorphe d'abord blanc, qui passe au bout de quelque temps au rose sale. Ce corps, qui est un mélange et qui contient beaucoup plus de cuivre que n'en contiendrait le sel de cuivre attendu, a été dissous dans l'ammoniaque. La solution, abandonnée à elle-même, a abandonné de très jolies aiguilles quadratiques vertes que j'ai analysées, et j'ai trouvé la composition d'un cyanure cuprosocuprique ammoniacal.

| | | | | | Calculé pour $Cu^4(CAz)^6 + 4AzH^3 + H^2O$. |
|---|---|---|---|---|---|
| C........ | 14.32 | 14.02 | » | » | 14.51 |
| H....... | 3.22 | 2.67 | » | » | 2.82 |
| Az....... | » | » | » | 27.55 | 28.22 |
| Cu...... | » | 51.7 | 52.2 | » | 51.21 |

Ce corps est décomposé à 100° ; l'ammoniaque concentrée et chaude le dissout et l'abandonne par refroidissement sous forme de paillettes bleues qui, exposées à l'air, se transforment à nouveau dans le corps primitif. Ce composé est évidemment identique à celui obtenu par Dufau en évaporant à l'air une solution ammoniacale de cyanure cuivreux (1). Ce savant lui donne comme composition

$$Cu^2(CAz)^2 + Cu(CAz)^2 + 4AzH^3.$$

tandis que mes analyses me conduisent à

$$Cu^2(CAz)^2 + 2Cu(CAz)^2 + 4AzH^3 + H^2O.$$

Ce corps a été également obtenu par plusieurs autres savants : MM. Lallemand, Monthiers, Schiff et Béchi, Mills et Hilkenkamp;

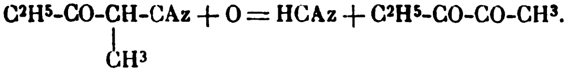
---

(1) A. Dufau, *C. R.*, t. **36**, p. 1099.

tous donnent des analyses différentes entre elles, différentes de celles de Dufau et des miennes.

Tandis que tous ces savants ont dosé séparément le cyanogène, l'ammoniaque et l'eau, j'ai dosé le charbon et l'hydrogène par combustion, et l'azote par la méthode de Dumas, je pense qu'il y a avantage à employer cette méthode pour l'analyse des cyanures doubles des métaux lourds.

Il apparaît en tout cas comme certain que le précipité blanc qui s'était formé n'était autre que du cyanure *cuivreux*, le groupement CAz a donc été séparé du reste de la molécule en même temps que le cuivre a été réduit; comme il ne s'est pas dégagé de cyanogène, il faut que le résidu ait été oxydé. J'ai trouvé, en effet, dans les eaux-mères alcooliques une faible quantité d'un liquide verdâtre présentant le point d'ébullition de l'acétylpropionyle, mais j'en ai eu trop peu pour l'analyser. La réaction serait la suivante :



$$C^2H^5\text{-CO-}\underset{\displaystyle |\atop CH^3}{\text{CH}}\text{-CAz} + O = HCAz + C^2H^5\text{-CO-CO-CH}^3.$$

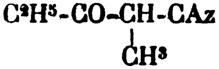
Si cette réaction peut être établie, elle conduira à la synthèse de tous les dérivés du diacétyle à l'aide des nitriles β-cétoniques secondaires. Je me propose d'éclaircir cette question.

*Action du gaz ammoniaque sur les nitriles β-cétoniques secondaires.*—Tandis que l'ammoniaque alcoolique se combine à ces nitriles comme aux autres avec élimination d'eau, le gaz ammoniac forme, avec les nitriles secondaires, un produit d'addition. J'ai préparé ce produit avec le *méthylpropionylacétonitrile*. Il consiste en petits cristaux d'apparence cubique, extrêmement altérables à l'humidité atmosphérique, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, se dissolvant dans une goutte d'eau; un excès d'eau décompose cette solution.

Ces cristaux, trop altérables pour pouvoir être analysés, fondent à 50° et ne recristallisent pas par refroidissement; abandonnés dans une atmosphère sèche, au-dessus de l'acide sulfurique, ils se transforment en un sirop épais, insoluble dans l'eau et dans l'éther, que la distillation décompose en produits qui n'ont pas été étudiés.

Ces réactions des sels de cuivre et de l'ammoniaque sèche n'appartiennent pas aux nitriles β-cétoniques tertiaires; une autre réaction distinctive des deux classes est fournie par la phénylhydrazine; je l'étudierai dans un mémoire spécial.

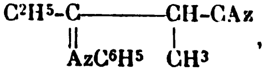
## N° 124. — Action des amines aromatiques sur les nitriles β-cétoniques; par M. L. BOUVEAULT.

Dans un précédent mémoire (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 1, p. 552), nous avons constaté, M. Hanriot et moi, que le méthylpropionylacétonitrile  $\underset{\displaystyle CH^3}{C^2H^5\text{-}CO\text{-}\underset{|}{CH}\text{-}CAz}$ se combinait molécule à molécule avec l'aniline, l'α-naphtylamine et la phénylhydrazine avec élimination d'une molécule d'eau, en fournissant des produits de condensation. Nous avons émis plusieurs hypothèses sur la constitution de ces composés, nous réservant de les établir par des expériences ultérieures.

M. Hanriot ayant bien voulu m'abandonner la terminaison de ces recherches, je vais décrire les résultats que j'ai obtenus. J'étudierai dans ce mémoire l'action d'un certain nombre d'amines aromatiques, non seulement sur le méthylpropionylacétonitrile, nitrile β-cétonique secondaire, mais aussi sur le diméthylpropionylacétonitrile, nitrile β-cétonique tertiaire. Je consacrerai à l'étude du dérivé fourni par la phénylhydrazine un mémoire spécial.

Nous admettions pour le produit de condensation avec l'aniline deux formules de constitution possibles, ou bien il s'était formé un composé imidé substitué

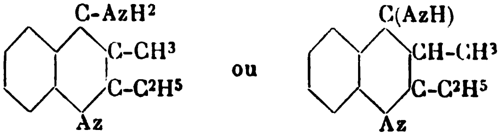
I



$$\begin{array}{lll} C^2H^5\text{-}C & \text{———} & CH\text{-}CAz \\ \quad\;\; \| & & \;| \\ \quad AzC^6H^5 & & CH^3 \end{array},$$

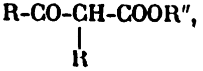
ou bien la chaine s'était fermée en donnant naissance à un composé quinoléique :

II



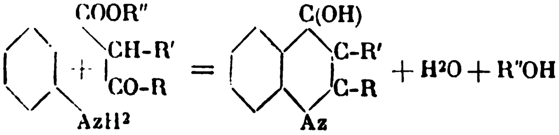
Ce qui nous conduisait à admettre cette formule cyclique était l'analogie qui existe entre les nitriles et les éthers β-cétoniques. J'ai montré dans le mémoire précédent avec quelle facilité on pouvait transformer un nitrile en éther β-cétonique; il était assez probable que les nitriles jouiraient des curieuses propriétés condensantes des éthers β-cétoniques.

M. Knorr a établi sur des homologues de l'éther acétylacétique que les éthers de formule

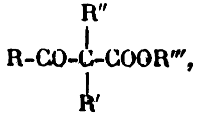


$$R\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOR'',$$

jouissaient de la propriété de se combiner aux amines aromatiques avec élimination d'eau en donnant naissance à des oxyquinoléines :



tandis que les éthers



$$R\text{-}CO\text{-}\overset{R''}{\underset{R'}{C}}\text{-}COOR''',$$

que nous pouvons nommer tertiaires, donnent simplement des anilides.

Le méthylpropionylacétate de méthyle est un éther secondaire ; j'ai vérifié qu'on pouvait le transformer en une oxyquinoléine.

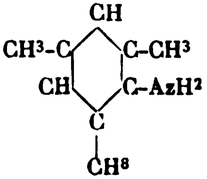
J'ai chauffé ensemble au bain-marie quantités moléculaires de méthylpropionylacétate de méthyle et d'aniline. Au bout de vingt-quatre heures, il s'était fait une certaine quantité d'eau que j'ai enlevée, à l'aide de chlorure de calcium. J'ai mis le liquide insoluble dans un petit ballon muni d'un tube de dégagement et je l'ai chauffé rapidement au moyen d'un petit bain de mercure à la température de 240°. Le mélange entre en ébullition rapide, il passe un liquide incolore ; dès que la distillation s'est ralentie, au bout de deux à trois minutes, j'ai retiré le ballon du feu. Au bout de quelques jours, le contenu du ballon s'est pris en une masse de cristaux souillés d'une huile brune.

Après un grand nombre de cristallisations, je réussis à en retirer de la carbanilide fondant à 240°, bouillant à 280° et une petite quantité d'un corps blanc bien cristallisé, insoluble dans l'éther, fondant à 295° qui doit être l'*α-éthyl-β-méthyloxyquinoléine*. A cause de la faible quantité que j'ai obtenue, je n'ai pu en faire que le dosage d'azote

| | | Calculé pour $C^{12}H^{13}AzO$. |
|---|---|---|
| Az ... ................... ......... | 6.76 | 7.44 |

Si les choses se sont passées avec le méthylpropionylacétonitrile, comme avec l'éther méthylique correspondant, le corps qui s'est formé doit avoir une des deux formules II. Pour que la condensation se fasse suivant l'une de ces deux formules, il est nécessaire que l'amine aromatique possède en ortho, par rapport au groupement $\mathrm{AzH^2}$, un atome d'hydrogène qui ne soit pas substitué.

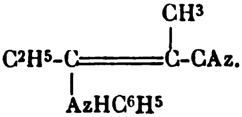
La réaction ne doit certainement pas se faire suivant les formules II, si, au lieu de l'aniline, on emploie la mésidine



L'expérience s'est montrée contraire à l'hypothèse des formules II. La mésidine réagit sur le méthylpropionylacétonitrile avec la plus grande facilité, quand on abandonne pendant un certain temps à l'ébullition un mélange équimoléculaire des deux composés. Le produit qui prend naissance et que je décrirai plus loin est absolument comparable à celui que nous avons obtenu avec l'aniline.

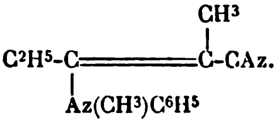
Le dérivé de l'aniline et du méthylpropionylacétonitrile possède donc une chaîne ouverte. J'ai constaté que ce produit était homogène et qu'il cristallisait entièrement ; c'est donc bien lui qui est dédoublé, comme nous l'avions remarqué, en chlorhydrate d'ammoniaque, chlorhydrate d'aniline, acide carbonique et diéthylcarbonyle. Ce fait s'accorde parfaitement avec l'hypothèse d'une chaîne ouverte.

Outre la formule I que nous avons écrite plus haut, on peut concevoir pour le produit qui nous intéresse une formule

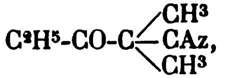


$$\mathrm{C^2H^5\text{-}\underset{\displaystyle |\atop AzHC^6H^5}{C}{=\!=\!=}\overset{\displaystyle CH^3\atop |}{C}\text{-}CAz.}$$

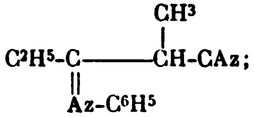
La première surtout s'accorde bien avec les faits que nous venons d'exposer. Deux autres l'établiront définitivement. Si l'on remplace l'aniline par une amine secondaire, la monométhylaniline par exemple, il n'y a pas de réaction, même après quarante-huit heures de chauffe, ce qui s'explique parfaitement avec la formule I ; tandis que si la formule II eût été exacte, il se serait formé



$$\mathrm{C^2H^5\text{-}\underset{\displaystyle |\atop Az(CH^3)C^6H^5}{C}{=\!=\!=}\overset{\displaystyle CH^3\atop |}{C}\text{-}CAz.}$$

Si l'on remplace le méthylpropionylacétatonitrile, par le *diméthylpropionylacétonitrile*  $C^2H^5\text{-CO-C}(CH^3)_2\text{-CAz}$, il est clair que la réaction ne peut se passer que suivant la formule I ; elle se fait en effet en donnant un produit liquide que nous étudierons plus loin.

Le composé qui prend naissance par l'action de l'aniline sur le méthylpropionylacétonitrile a donc pour constitution :



$$C^2H^5\text{-C}(=\text{Az-}C^6H^5)\text{-CH}(CH^3)\text{-CAz};$$

c'est donc le *phénylimido-méthylpropionylacétonitrile.*

J'ai réalisé des combinaisons analogues avec d'autres bases, dans le but de m'assurer si la réaction que j'avais constatée était générale.

L'*orthotoluidine* se combine aisément avec le méthylpropionylacétonitrile ; la combinaison est insoluble dans l'éther ; recristallisée dans l'alcool, elle forme de belles aiguilles incolores qui rougissent lentement quand elles sont exposées à la lumière. Elles possèdent, de même que le corps précédent, une odeur très désagréable.

Ce corps, l'*orthocrésylimido-méthylpropionylacétonitrile*, fond à 124° et se décompose assez fortement à la distillation. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

| | | Calculé pour $C^{12}H^{14}Az^2$. |
|---|---|---|
| C | 77.55 | 78 |
| H | 8.08 | 8 |
| Az | 13.9 | 14 |

Son poids moléculaire cherché par la méthode cryoscopique a fourni 209 au lieu de 200.

Quand on décompose le produit par l'acide chlorhydrique, on en retire de l'orthotoluidine *absolument pure.*

Cette orthotoluidine exposée pendant trois mois à la lumière, est restée absolument incolore ; fondue avec de l'acide arsénique, elle donne une faible coloration roussâtre.

La *paratoluidine* se combine beaucoup plus difficilement que son isomère avec le méthylpropionylacétonitrile. Il se forme en petite quantité une substance très altérable, fondant vers 80°.

La *mésidine* se combine aisément au méthylpropionylacétonitrile en donnant le *mésitylimidométhylpropionylacétonitrile* formant de beaux petits cristaux incolores fondant à 114-115°.

La petite quantité que j'ai obtenue ne m'a permis de faire que le dosage d'azote de cette substance.

| | | Calculé pour $C^{14}H^{16}Az^2$. |
|---|---|---|
| Az | 11.84 | 12.28 |

L'α-*naphtylamine* se combine au même corps, comme nous l'avons indiqué dans un précédent mémoire (*loc. cit.*).

On obtient l'α-*naphtylimido-méthylpropionylacétonitrile* dont le poids moléculaire pris par la méthode cryoscopique a donné 231 au lieu de 266 (théorique).

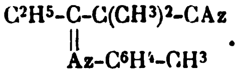
Cette substance est beaucoup plus stable vis-à-vis de l'acide chlorhydrique que les substances précédentes, ce qui nous avait conduit à lui attribuer une constitution cyclique.

Il faut, pour la décomposer, une température de 150°. A une température inférieure, son chlorhydrate cristallise par refroidissement.

La β-*naphtylamine* se combine au même nitrile, mais bien plus difficilement que son isomère. Le β-*naphtylimido-méthylpropionylacétonitrile* forme de belles aiguilles incolores fondant à 128°.

Ce corps est très difficile à purifier, on y arrive en le transformant en picrate qui est insoluble dans l'alcool absolu, tandis que le picrate de β-naphtylamine s'y dissout aisément.

Enfin, pour avoir un échantillon des combinaisons des monamines aromatiques primaires avec les nitriles β-cétonique de la 3ᵉ classe, j'ai fait réagir l'orthotoluidine sur le diméthylpropionylacétonitrile. J'ai obtenu l'*orthocrésylimido-diméthylpropionylacétonitrile*.

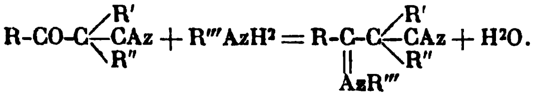


$$\begin{array}{l} C^2H^5\text{-}C\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CAz \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\;\; Az\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \end{array}$$

Ce composé forme une huile légèrement jaunâtre, assez visqueuse bouillant sans décomposition à 266°. L'analyse a donné :

| | | Calculé pour $C^{14}H^{18}Az^2$. |
|---|---|---|
| C | 78.43 | 78.50 |
| H | 8.67 | 8.41 |
| Az | 13.56 | 13.08 |

Il résulte des expériences que je viens d'exposer que les nitriles β-cétoniques, aussi bien tertiaires que secondaires, se combinent aux monamines aromatiques *primaires* et à celles-ci seulement en donnant des produits de condensation du même ordre. Cette réaction générale peut être représentée par l'équation.



$$\text{R-CO-}\overset{R'}{\underset{R''}{\text{C}}}\text{-CAz} + \text{R}'''\text{AzH}^2 = \text{R-}\underset{\substack{\|\\ \text{AzR}'''}}{\text{C}}\text{-}\overset{R'}{\underset{R''}{\text{C}}}\text{-CAz} + \text{H}^2\text{O}.$$

Tandis que, quand R'' = H ces produits sont décomposés à froid par l'acide chlorhydrique en donnant du chlorhydrate d'ammoniaque et le nitrile primitif, il faut chauffer à 100° en tube scellé quand R''' est un radical de la série benzénique; on n'obtient alors que les produits de décomposition du nitrile. Si le R''' est un radical naphtalique, le produit est encore plus stable et ne se décompose dans les mêmes conditions qu'à une température de 150 à 160°.

### **N° 125. — Action de la phénylhydrazine sur les nitriles β-cétoniques. Synthèses dans la série du pyrazol ;** par **M. L. BOUVEAULT.**

Nous avons décrit succinctement, M. Hanriot et moi, dans notre premier mémoire (*Bull.* 3e série, t. 1, p. 178) les hydrazides du *méthylpropionylacétonitrile* et de ses deux homologues supérieurs, le *diméthylpropionylacétonitrile* et le *méthyléthylpropionylacétonitrile*. Nous avons reconnu, dans le cours de notre travail (*Bull.*, 3e série, t. 1, p. 552), que, tandis que les deux derniers sont des hydrazides véritables, le premier possède des propriétés physiques et chimiques qui le séparent nettement de ce groupe de corps et qui s'accordent avec l'hypothèse d'une constitution cyclique. Je me suis proposé d'étudier ce produit en détail et d'établir sa constitution et le mécanisme de sa formation.

Ce corps se prépare de la même manière que les autres hydrazides ; mais, comme il jouit de propriétés nettement basiques, son acétate n'est pas entièrement dissocié par l'eau. Il est donc nécessaire, si l'on ne veut pas s'exposer à en perdre une fraction importante, de neutraliser par un alcali la liqueur acide, avant de l'épuiser à l'éther. On sèche ensuite l'éther, on l'évapore au bain-marie et l'on distille le résidu. Tout passe entre 330 et 340°, il ne reste presque plus rien au fond du ballon. Le rendement est à peu de chose près quantitatif et correspond à l'équation :

$$C^6H^9AzO + C^6H^8Az^2 = H^2O + C^{12}H^{15}Az^3.$$

Le liquide distillé qui est de couleur ambrée ne tarde pas à cristalliser entièrement. Le gâteau cristallin ainsi obtenu est extrêmement soluble dans la plupart des dissolvants neutres. La benzine dissout abondamment la substance; mais en broyant cette dernière avec quelques gouttes de ce dissolvant et essorant ensuite rapidement, on arrive à obtenir une masse cristallisée blanche et des eaux-mères visqueuses beaucoup plus colorées. Ces eaux-mères, mises à part, sont distillées pour extraire la matière cristallisée qu'elles retiennent en solution.

Les cristaux blancs sont ensuite dissous dans la benzine ou dans le chloroforme et la solution précipitée par le pétrole ; la substance se dépose en petits cristaux d'apparence hexagonale très bien formés ; on peut obtenir des cristaux pesant de 1 à 2 grammes par évaporation lente de la solution benzénique.

La matière ainsi purifiée fond à 81° et bout à 330° sans aucune décomposition. L'analyse a donné

| | | | Calculé pour $C^{12}H^{15}Az^{3}$. |
|---|---|---|---|
| C | 71.89 | » | 71.64 |
| H | 9.00 | » | 7.46 |
| Az | » | 20.67 | 20.89 |

J'ai pris le poids moléculaire de cette substance au moyen de la méthode cryoscopique; j'ai trouvé 194 quand la théorie indique 201.

La beauté des cristaux que j'ai obtenus a permis leur détermination cristallographique. Ils appartiennent au système rhomboédrique. Ils sont formés par les faces p du rhomboèdre primitif, modifiées par les faces $d^1$ du prisme hexagonal et par le rhomboèdre $e^1$ qui forme de petites facettes, qui sont à peine visibles sur certains cristaux.

| | Mesuré. |
|---|---|
| $pp$ | 127°16′ |
| $pd^1$ | 116°47′ |
| $d^1d^1$ | 120° |
| $pe^1$ | 138°32′ |
| $e^1d^1$ | 132°5′ |

Les propriétés optiques ont permis de constater que les cristaux fortement biréfringents étaient uniaxes et *négatifs*.

Comme je soupçonnais dans ce corps, à cause de ses propriétés basiques, la présence d'un groupement $AzH^2$, je cherchai à en préparer un dérivé diazoïque.

A cet effet, je dissous une molécule de ce produit dans une molécule d'acide chlorhydrique, puis j'additionnai de glace la solution, après l'avoir filtrée. Si, dans le mélange, ou fait arriver goutte à goutte une solution concentrée de nitrite de sodium, il se produit immédiatement un précipité confusément cristallin d'un beau jaune. Il faut avoir soin de ne mettre qu'une seule molécule de nitrite de sodium.

On essore ensuite le précipité qu'on lave à l'eau, puis à la benzine ; on obtient après dessiccation une poudre jaune qui est bien un dérivé diazoïque, car elle contient abondamment du chlore, et quand on la chauffe à 100-110° elle déflagre avec un dégagement gazeux.

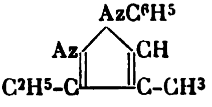
J'ai alors traité cette poudre par l'alcool, il s'est dégagé un gaz qui doit être de l'azote, puis j'ai fait bouillir quelques instants au réfrigérant ascendant et j'ai distillé. Une fois l'alcool chassé, j'ai obtenu une huile légèrement colorée en jaune qui a passé à 283-284°.

Cette huile, soumise à l'analyse, a indiqué la composition d'un *méthylphénylamidopyrazol* $C^{12}H^{14}Az^2$.

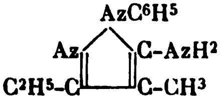
| | | | Calculé pour $C^{12}H^{14}Az^2$. |
|---|---|---|---|
| C.................... | 77.74 | » | 77.42 |
| H.................... | 8.18 | » | 7.52 |
| Az.................... | » | 15.51 | 15.05 |

Cette constitution s'accorde parfaitement avec les propriétés chimiques que nous avons pu constater. Cette substance est une base très faible, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, mais précipitable par l'eau.

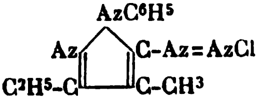
D'ailleurs j'ai reconnu l'identité de ce produit avec un *phénylméthyléthylpyrazol* décrit par MM. Claisen et Meyerowitz (*D. ch. G.*, t. 22, p. 3273) et qui a pour constitution :



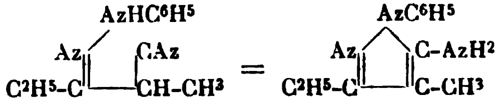
Or le cycle d'opérations que nous avons fait subir au composé primitif, n'a eu pour effet que de changer $AzH^2$ en $Az{=}AzCl$ puis en H ; par suite la constitution de notre pseudohydrazide est donc :



et celle de son dérivé diazoïque :

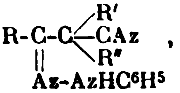


Pour expliquer la formation de cette pseudohydrazide cyclique, on peut admettre qu'il y a eu d'abord formation d'une hydrazide vraie qui aurait subi la transposition moléculaire :

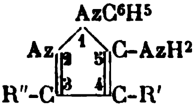


M. Hantzsch a déjà admis une transformation analogue d'un CAz en C-$AzH^2$ pour expliquer le mécanisme de la synthèse de la rhodan-propimine de Tscherniac et Norton (D. ch. G., t. 20, p. 3118.)

Ces résultats peuvent être généralisés. On peut dire que *les nitriles β-acétoniques tertiaires donnent avec la phénylhydrazine des hydrazides vrais*



*tandis que les nitriles β-cétoniques secondaires fournissent des amidopyrazols.*



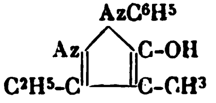
On conclura immédiatement *une méthode absolument générale pour obtenir tous les dérivés du pyrazol amidés en position 5.*

Le procédé que je viens d'indiquer pour transformer l'amidopyrazol en pyrazol est également absolument général ; il s'ensuit donc qu'on peut également obtenir par cette méthode tous les pyrazols non substitués dans la position 5.

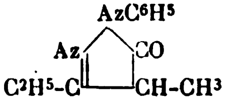
J'ai d'ailleurs trouvé un moyen plus commode de passer de l'amidopyrazol au pyrazol en employant un des procédés indiqués par Griess pour transformer les amines aromatiques en hydrocarbures.

On fait une solution d'environ 2 fois et demi la quantité théorique de nitrite d'éthyle dans 5 fois son poids d'alcool absolu. D'un autre côté, on prend deux molécules d'acide sulfurique concentré pour une d'amidopyrazol et on le dissout dans deux fois son poids d'alcool absolu ; on ajoute ensuite en refroidissant soigneusement le ballon dans la glace la solution de nitrite d'éthyle dans la solution sulfurique. On maintient le mélange à 0° et l'on y jette par petites portions et en agitant soigneusement l'amidopyrazol pulvérisé. On abandonne le tout à lui-même pendant 24 heures, puis on chauffe au bain-marie tant qu'il se dégage de l'azote. On distille ensuite l'alcool au bain-marie, puis on ajoute au résidu 3 fois son volume d'eau. Il se précipite une huile qu'on rassemble avec de l'éther et qui est le pyrazol cherché. Le rendement est théorique. J'ai employé les proportions indiquées par M. Grevingk pour la transformation d'une nitroxylidine en nitroxylène (D. ch. G., t. **17**, p. 2430.)

Si, au lieu de décomposer le dérivé diazoïque de l'amidopyrazol par l'alcool, on le décompose par l'eau bouillante acidulée, on obtient le 1-*phényl* 3-*éthyl* 4-*méthyl* 5-*oxypyrazol.*



Ce composé que je n'ai encore obtenu qu'en petite quantité, fond à 104°. Je me propose de l'étudier plus complètement et de le comparer à la 5-*pyrazolone* que l'on doit obtenir avec la phénylhydrazine et l'éther méthylpropionylacétique. Cette substance qui aurait pour constitution



ne diffère de l'oxypyrazol que par la position d'un atome d'hydrogène.

Le dérivé diazoïque est notablement soluble dans l'eau froide en donnant une solution jaune ; cette solution, traitée par le phénate de sodium ou un chlorhydrate d'amine, donne naissance à de magnifiques matières colorantes azoïques qui cristallisent très aisément et que je me propose d'étudier.

# ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

## CHIMIE GÉNÉRALE.

**La marche des courbes de températures d'ébullition des corps est une fonction de leur nature chimique; M. WILDERMANN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2146). — L'auteur revient sur les considérations qu'il a présentées dans des mémoires précédents (*Ibid.*), particulièrement en ce qui concerne le désaccord où il se trouve avec M. Guldberg (*Z. f. phys., Ch.*, t. **5**, p. 380). Voir le mémoire original. L. B.

**Sur le point de fusion des substances organiques** ; **A. REISSERT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2239). — L'auteur s'est attaché à déterminer le point de fusion ou de solidification indiqué par un thermomètre plongé dans la substance (20 grammes au moins) renfermée dans un tube à essai ; la lecture du thermomètre se faisant au moment où la masse est moitié solide, moitié liquide ; soit par la méthode du tube capillaire renfermant un peu de la substance et placé dans un bain au contact de la boule du thermomètre. Il s'astreignait aux précautions suivantes : repérer de temps en temps le zéro du thermomètre, faire toujours la correction relative à la colonne du mercure extérieure au bain ; enfin, dans le cas de l'emploi du tube capillaire, lire le thermomètre à l'instant où la substance commence à fondre. Les substances étaient parfaitement purifiées. Le tableau suivant résume les observations de l'auteur :

| | POINT DE FUSION dans le tube capillaire. | POINT DE FUSION (en masse). | POINT de solidification (en masse). |
|---|---|---|---|
| Paraxylène | 13°00 | 13°00 | 13°00 |
| Diphénylméthane | 22,75 | 22,95 | 23,00 |
| Anhydride benzoïque | 39,00 | » | » |
| Thymol | 49,40 | 49,65 | 49,70 |
| Acide palmitique | 60,75 | 60,10 | 60,10 |
| Acide stéarique | 67,85 | 68,00 | 67,95 |
| Naphtaline | 80,20 | 80,00 | 79,95 |
| Méta-dinitrobenzine | 89,95 | 88,75 | 88,70 |
| Phénanthrène | 103,05 | » | 103,20 |
| Acétanilide | 114,25 | 113,85 | 113,60 |
| Acide benzoïque | 121,25 | » | » |
| Urée | 132,65 | 132,30 | 132,20 |
| Acide orthonitrobenzoïque | 147,70 | » | » |
| Acide salicylique | 159,05 | 157,50 | 158,10 |
| Benzoylphénylhydrazine | 170,50 | » | » |
| Acide succinique | 182,70 | 181,90 | 182,00 |
| Acide hippurique | 190,25 | » | » |
| Bornéol | 201,70 | » | » |
| Anthracène | 216,55 | » | » |
| Benzine perchlorée | 229,05 | 229,15 | » |
| Carbanilide | 240,10 | » | » |
| Oxanilide | 252,50 | » | » |
| Diphényl-αγ-pipérazine | 270,90 | » | » |
| Anthraquinone | 284,65 | » | » |

L. B.

**Recherches sur les conditions sous lesquelles l'éther engendre de l'eau oxygénée; W.-R. DUNSTAN** et **T.-S. DYMOND** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 574). — Les auteurs examinent successivement l'action de la lumière, de l'ozone et de la chaleur, en présence de l'oxygène, sur des échantillons d'éther de diverses provenances et arrivent aux conclusions suivantes :

Il ne se fait pas d'eau oxygénée lorsque l'éther pur est exposé à la lumière en présence de l'air, aussi bien en présence qu'en l'absence de l'eau.

Certains spécimens d'éther, notamment ceux qui proviennent d'alcools renfermant de l'esprit de bois, fournissent spontanément à la longue de l'eau oxygénée, même lorsqu'on a soumis ces éthers à des traitements répétés par l'acide chromique étendu.

L'ozone réagit sur l'éther pur, et le produit, agité avec de l'eau, lui cède de l'eau oxygénée.

L'oxydation imparfaite de l'éther pur, obtenue en chauffant localement sa vapeur au contact de l'air humide, fournit de l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée ne se forme pas par l'action de la lumière sur l'eau au contact de l'oxygène, même en présence d'acide sulfurique dilué; cette réaction n'a lieu ni à chaud, ni à froid. L. B.

**Action de la lumière sur le phosphore et sur quelques propriétés du phosphore rouge; A. PEDLER** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 599). — Lorsqu'une solution de phosphore dans le sulfure de carbone est conservée à l'abri de l'air, elle reste inaltérée dans l'obscurité, mais si on l'expose pendant quelques minutes aux rayons d'un soleil tropical (Calcutta), on voit se précipiter une poudre orangée; au bout de quelques semaines, le dépôt a augmenté, mais il reste encore beaucoup de phosphore inaltéré en solution. Le dépôt, examiné au microscope, montre des parcelles, les unes jaunes, les autres rouge-cinabre, ces dernières offrant un commencement de cristallisation. Cette matière était insoluble dans tous les dissolvants neutres, inoxydable à l'air humide et présentait en somme l'ensemble des propriétés qu'on assigne au phosphore rouge, sauf qu'elle se dissolvait aisément dans les lessives alcalines, avec dégagement de phosphure d'hydrogène non spontanément inflammable.

En variant les expériences, l'auteur s'est assuré que les échantillons de phosphore rouge ou orangé, obtenus par l'action de la lumière, ou d'une chaleur modérée sur le phosphore blanc seul, ou en dissolution dans divers véhicules, offrent des propriétés analogues et très voisines de ce qu'on sait du phosphore rouge préparé à une température relativement élevée. La solubilité dans les lessives alcalines est très variable d'un échantillon à l'autre ; cette propriété dépend du degré de division de la matière. En fait, le phosphore rouge du commerce lui-même (qu'on a bien tort d'appeler « amorphe », car il est cristallin pour la plus grande partie) devient attaquable par la soude, lorsqu'on a pris soin de le porphyriser.

On dit ordinairement que le phosphore rouge n'est pas susceptible d'oxydation lente à l'air humide; quelques auteurs disent le contraire; on admet le plus souvent que l'oxydation partielle observée est due à des traces de phosphore blanc laissées dans le produit. M. Pedler a fait des essais sur le phosphore rouge bien purifié, sous l'influence du climat chaud et humide de Calcutta ; en réalité, le phosphore rouge est par lui-même susceptible de s'oxyder à l'air humide en fournissant des acides phosphoreux et phosphorique, mais pas d'acides hypophosphorique ni hypophosphoreux.

Une fois que l'oxydation est commencée, sa marche s'accélère ; ce fait provient de ce que l'acide phosphoreux résulte, non d'une oxydation directe du phosphore, mais d'une réduction par celui-ci de l'acide phosphorique engendré tout d'abord ; ce dernier sert de véhicule pour l'oxygène. L'oxydation du phosphore rouge peut être comparée à la formation de la rouille aux dépens du fer. L'auteur s'est assuré directement que le phosphore rouge réduit lentement à froid une solution d'acide phosphorique à l'état d'acide phosphoreux. La même action s'observe avec le phosphore blanc, mais à la condition qu'il soit finement divisé. L. B.

**Action du chlore sur l'eau en présence de la lumière et action de la lumière sur quelques acides du chlore; A. PEDLER** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 613). — Voici les conclusions tirées par l'auteur d'un grand nombre d'expériences faites sous le soleil tropical de Calcutta :

Le chlore a très peu d'action sur l'eau, même sous les rayons directs d'un soleil tropical, à moins que l'eau ne soit en énorme excès (au moins 400 molécules pour 1 de chlore), avant qu'une action modérée n'ait lieu; la réaction a lieu alors suivant l'équation classique :

$$Cl^2 + H^2O = 2HCl + O.$$

Mais à la lumière diffuse, faible, la réaction est différente; il se fait de l'acide hypochloreux :

$$Cl^2 + H^2O = HCl + HClO.$$

Sous l'influence d'une lumière un peu plus forte, l'acide hypochloreux se dédouble en acides chlorique, chlorhydrique et oxygène :

$$4HClO = 3HCl + HClO^3 + O.$$

En sorte que l'action finale d'une lumière modérée sur l'eau et le chlore, s'exprime par

$$4Cl^2 + 4H^2O = 7HCl + HClO^3 + O.$$

On remarquera une certaine analogie avec ce qui se passe lorsque le chlore agit sur une base en présence de l'eau; seulement ici la lumière remplace la chaleur. L. B.

---

## CHIMIE MINÉRALE.

**Action de l'anhydride sulfureux sur les métaux; J. UHL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2151). — On a fait passer un courant d'anhydride sulfureux parfaitement desséché, sur divers métaux chauffés ou non.

Le palladium ne fournit à froid aucune réaction; mais si l'on chauffe, on voit se dégager des fumées blanches d'anhydride sulfurique. En même temps le métal prend une teinte plus foncée, parce qu'il se forme à sa surface du sulfure palladeux. La réaction réussit mieux encore avec l'amiante palladiée qu'avec le palladium en feuilles. On a

$$Pd + 3SO^2 = PdS + 2SO^3.$$

Le palladium sulfuré, chauffé dans un courant d'hydrogène, se réduit aisément en donnant de l'acide sulfhydrique.

Le platine réagit absolument à la façon du palladium.

L'or, chauffé au contact de l'anhydride sulfureux, le décompose en anhydride sulfurique et soufre, qui se dissout dans ce dernier en donnant une liqueur bleuâtre :

$$3SO^2 = 2SO^3 + S.$$

L'or ne subit aucune altération apparente; cette action peut se ramener à celle des métaux précédents, si l'on remarque le peu de stabilité des sulfures d'or.

Le cuivre, chauffé au rouge dans l'anhydride sulfureux, noircit légèrement à sa surface; il se fait du sulfure cuivreux, du sulfate cuivrique et d'autres produits non déterminés, mais pas d'anhydride sulfurique. La réaction principale s'exprime par

$$3Cu + 2SO^2 = CuSO^4 + Cu^2S.$$

L'auteur avait recherché le sulfure cuivreux en calcinant la substance dans un courant d'hydrogène et observant la formation d'acide sulfhydrique. A ce propos, il fait remarquer que le sulfure cuivreux est lentement réductible à chaud par l'hydrogène, en sorte qu'il n'est pas correct de calciner le sulfure cuivreux dans l'hydrogène, comme le disent les traités d'analyse.

L'argent réagit comme le cuivre en fournissant du sulfure et du sulfate d'argent :

$$4Ag + 2SO^2 = Ag^2SO^4 + Ag^2S;$$

Il se fait en outre un peu d'anhydride sulfurique.

Le cadmium réagit à la façon de l'argent et du cuivre.

Le mercure et le bismuth ne réagissent pas.

Le magnésium brûle avec une lumière éblouissante lorsqu'on le calcine légèrement dans l'anhydride sulfureux; il reste un mélange de sulfate, de sulfite et de sulfure de magnésium.

L'antimoine fournit du trisulfure orangé et de l'oxyde antimonieux, dont une partie est cristallisée en petites aiguilles.

L'aluminium, le zinc, le nickel et le cobalt donnent, entre autres produits, des sulfures. L. B.

**Sur le tétrathionate et le pentathionate de potassium; A. FOCK et K. KLÜSS** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2428). — Les auteurs établissent d'abord que l'échantillon décrit par M. Rammelsberg (*Hanb. d. kryst. phys. Ch.*, t. **1**er, p. 495), comme étant du pentathionate de potassium, était un mélange de grands cristaux de tétrathionate qui ont été mesurés, et de petits cristaux de pentathionate qui ont été analysés. Ils ont eux-mêmes préparé ces deux sels à l'état de pureté et en ont mesuré la forme cristalline.

*Tétrathionate de potassium* $S^4O^6K^2$. — S'obtient en ajoutant peu à peu de l'iode à une solution concentrée d'hyposulfite de potassium. Le sel qui se dépose est épuisé par l'alcool absolu, redissous dans l'eau chaude; on filtre et on ajoute de l'alcool à la liqueur filtrée. Ou bien encore, on part de la liqueur de Wackenroder qu'on additionne d'acétate de potassium, suivant le procédé Debus (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **244**, p. 76 et suiv.; *Bull.*, t. **50**, p. 366); on a ainsi du premier coup des cristaux presque purs qu'on fait recristalliser. Grands cristaux tabulaires, brillants, identiques avec ceux décrits comme pentathionate par Rammelsberg. Prisme clinorhombique, $a : b : c = 0,9285 : 1 : 1,264$; $\beta = 78°45'$. Faces $h^1\ o^3\ m(d^{1/2} d^{1/4} h^{1/3})$. $d^{1/2}\ b^{1/2}$. Clivage $h^1$ parfait.

*Pentathionate de potassium* $S^5O^6K^2 + 1,5H^2O$. — Dans un litre d'une solution aqueuse, presque saturée d'acide sulfureux, on fait passer pendant deux heures chaque jour, durant dix jours consécutifs, un lent courant d'acide sulfhydrique. On concentre sur un bain-marie chauffé à 35° et on filtre; on a ainsi 85 centimètres cubes de liquide ayant pour densité 1,241 et renfermant 33 0/0 d'anhydride pentathionique; on ajoute alors une quantité calculée d'acétate de potassium; on verse le tout dans un grand verre de montre et on évapore à la température ordinaire dans le courant d'air d'un ventilateur. Au bout de 24 heures toute l'eau et l'acide acétique sont évaporés; il reste environ 25 grammes de sels, qu'on redissout vers 45° dans 30 centimètres cubes d'acide sulfurique à 1 0/0; on filtre encore et on évapore sur l'acide sulfurique. Les deux premières cristallisations sont du tétrathionate pur; les suivantes sont riches en pentathionate, qu'on trie à la pince et qu'on purifie par cristallisation. On a ainsi obtenu 10 grammes de tétrathionate et 6 grammes de pentathionate purs.

Ce dernier sel se présente en cristaux prismatiques incolores atteignant 2$^{mm}$,5 de long. Prismes orthorhombiques :

$$a : b : c = 0,4564 : 1 : 0,3051.$$

Faces : $m\ e^1\ g^1\ g^2\ p\ b^1\ (b^{1/2}\ b^{1/6}\ g^1)$. L. B.

**Sur l'anhydride phosphoreux; T. E. THORPE** et **A. E. TUTTON** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 545). — Dans un mémoire antérieur (*Ibid.*, t. **49**, p. 833), les auteurs ont décrit un mode de préparation de l'anhydride hypophosphorique $P^2O^4$; pour cela on brûlait du phosphore dans un lent courant d'air sec, on chauffait à 100°, dans un tube de verre parcouru par un courant de $CO^2$, les produits de la combustion pour éliminer les portions les plus volatiles, puis le résidu était introduit dans un tube fermé à un bout et rempli d'anhydride carbonique; on y faisait le vide, on scellait le tube et on chauffait à 280-300°. Il se déposait alors dans la partie la plus froide du tube un sublimé de beaux cristaux incolores très brillants de $P^2O^4$. Mais il s'était fait aussi des proportions variables d'une substance très fusible et volatile, qui se sublimait en longues aiguilles plumeuses lors du premier chauffage à 100°. Les auteurs ont cherché à obtenir le rendement le plus considérable pour ce corps; ils ont fait d'abord quelques expériences pour lesquelles nous renverrons au mémoire original, ne retenant que le procédé définitif de préparation. Ils ont, dès le début, reconnu que le nouveau produit offre la composition exprimée par $P^2O^3$, que l'eau le transforme lentement en acide phosphoreux; c'est donc de l'anhydride phosphoreux, corps décrit dans les livres, mais comme possédant des propriétés, qui en réalité proviennent d'impuretés, telles que l'anhydride phosphorique, etc.

*Préparation de l'anhydride phosphoreux.* — En adoptant le procédé suivant, on arrive à préparer 30 grammes environ dans une opération de 6 heures, et 200 grammes en quelques jours. L'appareil se compose d'un court tube à combustion horizontal dont les deux extrémités sont un peu relevées : l'une, étirée, débouche dans l'atmosphère; l'autre communique avec un second tube horizontal un peu plus long qu'entoure un manchon de métal rempli d'eau chaude. Ce tube est lui-même en relation avec un long tube en U, pas trop large, muni à sa partie inférieure d'un petit flacon ajusté à l'émeri; toute cette partie de l'appareil est plongée dans un mélange réfrigérant. Pendant l'opération, au moyen d'une trompe, on aspire un lent courant d'air qui entre par l'extrémité ouverte du petit tube à combustion et sort par le tube en U en traversant un flacon à acide sulfurique avant de se rendre à la trompe.

Au début de l'expérience, on charge le tube à combustion avec des fragments de phosphore bien sec et on place à la sortie du tube pouvant être chauffé un tampon de coton de verre. Faisant passer le courant d'air assez rapidement, on chauffe le phosphore qui commence à brûler avec une flamme faible bien connue.

Il ne faut pas que le courant d'air soit trop lent, parce que (chose singulière) il se ferait surtout de l'anhydride phosphorique. On voit se déposer de l'oxyde rouge $P^4O$ à peu de distance du phosphore.

Au bout d'un quart d'heure, on porte l'eau du manchon à 50° et on continue la combustion. Une demi-heure après environ, l'oxyde phosphoreux commence à se condenser dans le tube en U, le tampon de coton retenant tout l'anhydride phosphorique ainsi que le phosphore entraîné. On arrête l'expérience lorsque les quatre cinquièmes du phosphore sont consumés; il est bon de porter l'eau du manchon à 60° vers la fin de l'expérience, mais il ne faut pas dépasser cette température, parce que du phosphore serait entraîné dans le tube en U.

Finalement, on sort le tube en U avec son flacon du mélange réfrigérant et on le trouve rempli de masses blanches, semblables à de la cire, constituées par l'anhydride phosphoreux; pour conserver celui-ci, on fait passer dans le tube un courant d'anhydride carbonique sec, on chauffe très légèrement, l'anhydride fond et vient se rassembler dans le petit flacon. On bouche à l'émeri et on garde le tout à l'obscurité dans une enceinte remplie d'anhydride carbonique sec.

*Analyse.* — Elle a été faite, soit par la chaux, soit par l'eau de brome, en procédant comme pour l'anhydride hypophosphorique (L. C.). On a trouvé exactement la combinaison $P^2O^3$.

*Propriétés physiques.* — L'anhydride phosphoreux fond à 22°,5 en formant un liquide incolore, très limpide et très mobile, qui se solidifie à 21° et présente à un haut degré le phénomène de la surfusion (il peut, dans un tube étroit, ne se congeler qu'à 16°,5). Au sein d'un gaz inerte, sous la pression atmosphérique, il bout et distille sans altération à la température de 173°,1.

*Poids moléculaire.* — La densité de vapeur prise par la méthode de Hofmann à diverses températures, comprises entre 130 et 185°, conduit à la formule $P^4O^6$. Il y a lieu de remarquer que M. V. Meyer a trouvé (*D. ch. G.*, t. **12**, p. 1117 et 1284) que les anhydrides arsénieux et antimonieux son également représentés par $As^4O^6$ et $Sb^4O^6$. Au-dessus de 300° la vapeur de $P^4O^6$ se décompose, comme on le verra plus loin.

On a encore déterminé cryoscopiquement le poids moléculaire de l'anhydride phosphoreux en se servant de la benzine comme dissolvant; on retombe ainsi sur la formule $P^4O^6$.

*Action de la chaleur.* — Chauffé en tube scellé, l'anhydride phosphoreux ne s'altère pas jusqu'à 200° environ; il commence à se troubler à 210° en fournissant peu à peu un dépôt jaune, puis rouge foncé. La décomposition est plus rapide à 300°, mais incomplète encore; à 440° elle est rapide et complète. Il se fait du phosphore et de l'anhydride hypophosphorique, qui vient se sublimer en beaux cristaux sur la partie froide du tube; on a

$$2P^4O^6 = 3P^2O^4 + P^2.$$

De là, sans doute, un procédé commode pour préparer $P^2O^4$.

*Action de la lumière.* — On sait que beaucoup d'échantillons d'anhydride phosphorique jaunissent, puis rougissent sous l'influence de la lumière solaire, acquièrent une odeur de phosphore et deviennent pyrophoriques à l'air. M. Strecker (dans son *Lehrb. d. anorg. Chem.*, d'après Regnault, 1877, p. 417) émet l'opinion que ce phénomène proviendrait de ce que l'anhydride phosphorique serait souillé d'anhydride phosphoreux, lequel, par l'action de la lumière, se dédoublerait en anhydride phosphorique et phosphore:

$$5P^2O^3 = 3P^2O^5 + 4P.$$

Cette manière de voir est confirmée directement par les expériences de l'auteur. L'anhydride phosphoreux, exposé à la lumière même diffuse, jaunit, puis rougit rapidement. Si l'on fond la matière, on peut sans décantation la scinder en anhydride phosphoreux parfaitement blanc et en un dépôt rouge riche en phosphore. M. le capitaine Abney a recherché, à la demande des auteurs, au moyen de son appareil et de sa méthode, quelles sont les radiations les plus efficaces pour décomposer le $P^2O^3$. Il a pu tracer une courbe qu'on trouvera dans le mémoire original; le maximum se trouve entre les raies F et G.

*Forme cristalline.* — Dans l'appareil producteur, les premières fractions de $P^2O^3$ se déposent sous forme de neige blanche ; sur des parois un peu échauffées, le dépôt affecte la forme de cristallites plumeux, arborisés en zigzag, etc. Pour avoir des cristaux nets, il convient d'opérer par fusion et refroidissement dans un petit ballon à moitié plein de $P^2O^3$, rempli pour l'autre moitié d'anhydride carbonique. Lorsque la masse lentement refroidie est partiellement solidifiée, on décante brusquement; par ce procédé on arrive à recueillir des cristaux encore microscopiques, mais assez bien formés, qui, d'après les propiétés optiques, appartiennent au système clinorhombique : faces $h^1$ $g^1$ $m$, plusieurs facettes de prismes $a^1$, $o^1$ et facettes pyramidales. Vu l'extrême altérabilité de la substance à l'air, on n'a pu faire de mesures goniométriques. On obtient encore des cristaux semblables par sublimation très lente, ou par évaporation des solutions dans le sulfure de carbone ou la benzine.

Il est très intéressant de remarquer que ces cristaux d'anhydride phosphoreux, entrevus, du reste, par M. J. M. Cabell (*Chem. N.*, t. **50**, p. 209), sont, sans aucun doute, isomorphes avec les anhydrides arsénieux (*claudétite*) et antimonieux (*valentinite*) sous leur variété prismatique, $P^4O^6$ étant franchement clinorhombique, $Sb^4O^6$ franchement orthorhombique et $As^4O^6$ possédant une forme limite comme l'a fait voir M. Des Cloizeaux (*C. R.*,

t. **105**, p. 96). On n'a, en revanche, jamais observé de cristaux cubiques ou octaédriques d'anhydride phosphoreux, correspondant à la variété stable de l'anhydride arsénieux.

*Suite des propriétés physiques.* — La densité de l'anhydride phosphoreux liquide à 24°,8 est de 1,9358.

On a aussi cherché à mesurer la contraction subie par ce corps au moment de sa solidification, en se servant d'un appareil thermométrique à index de mercure (voir la description et les figures dans le mémoire original). On a trouvé ainsi pour la densité du corps liquide, au point de fusion 21°, le nombre 1,9431, et pour la densité du corps solide à la même température, le nombre 2,135. Au moyen du même appareil, on a mesuré la dilatation apparente dans le verre, jusqu'au point d'ébullition 173°,1 ; la densité est alors réduite à 1,6897, ce qui fournit un volume spécifique de 130,2. Enfin, la dilatation absolue de 0 à 1°, en supposant fictivement le corps liquide à 0°, est bien représentée par

$$V = V_0 (1 + 0{,}00091377\, t - 0{,}0000011175\, t^2 + 0{,}0000000038607\, t^3).$$

Les auteurs discutent ensuite la valeur trouvée pour le volume spécifique de l'anhydride phosphoreux, en vue de chercher à élucider sa formule de constitution. Ils font remarquer que le volume spécifique de phosphore contenu dans cet anhydride est 20,9, c'est-à-dire précisément celui du phosphore libre. Il est probable, d'après cela, que dans $P^4O^6$ comme dans $P^4$, les quatre atomes de phosphore forment un noyau rectangulaire ; d'autre part, la considération du volume spécifique de l'oxygène dans $P^4O^6$ fait penser que les atomes d'oxygène sont liés chacun par une liaison avec deux atomes de phosphore. De là, en supposant le phosphore pentatomique, plusieurs formules de constitution, entre lesquelles il serait prématuré de se prononcer.

La réfraction et la dispersion de l'anhydride phosphoreux ont aussi été très soigneusement étudiées. L'indice de réfraction est à 27°,4, de 1,5404 pour la raie D, et, en général, à cette température, représenté en fonction de la longueur d'onde λ par

$$1{,}5171 + \frac{817670}{\lambda^2} - \frac{316590000000}{\lambda^4}.$$

La dispersion est mesurée par $n_H - n_A = 0{,}0366$, ce qui porte l'équivalent de dispersion à 4,17. Il est à remarquer que le corps est beaucoup moins réfringent et moins dispersif que le phosphore.

D'après les mesures de M. Perkin, le pouvoir rotatoire magnétique spécifique à 24°,75 est de 1,5832, soit, pour 1 molécule, de 9,962.

*Action de l'eau.* — Les traités dépeignent l'anhydride phosphoreux comme extrêmement avide d'eau, s'y combinant avec sifflement, puis inflammation, etc. En réalité, les échantillons devaient ces propriétés à un mélange d'anhydride phosphorique. L'anhydride phosphoreux pur des auteurs mis au contact de l'eau ne semble pas d'abord s'y combiner; mais au bout de quelques jours de contact il se dissout intégralement en donnant un liquide acide, à odeur alliacée, qui renferme de l'acide phosphoreux. On a rigoureusement

$$P^4O^6 + 6H^2O = 4P(OH)^3.$$

Si la quantité d'eau est trop faible, par rapport à la masse de $P^4O^6$, on voit celui-ci se liquéfier, sans doute par suite de la chaleur développée dans la réaction, avant de se dissoudre.

Si l'eau est un peu chaude, l'hydratation se trouve accélérée; l'anhydride fondu forme au fond du vase une couche non miscible à l'eau. Enfin, si l'eau est bouillante ou presque bouillante, la réaction est très violente et peut produire de fortes explosions. Il se fait du phosphore rouge ou de l'oxyde rouge, des phosphures d'hydrogène spontanément inflammables et enfin de l'acide phosphorique.

*Action des alcalis.* — Les lessives alcalines agissent absolument comme l'eau pure, mais un peu plus rapidement. A froid, elles donnent un phosphite alcalin; à l'ébullition, on a du phosphore ou de l'oxyde rouges, des phosphures d'hydrogène et un phosphate.

*Action de l'alcool et de quelques dissolvants.* — Au contact de l'alcool, l'anhydride phosphoreux s'enflamme si le mélange est brusque. Si l'on a soin de refroidir fortement et de laisser tomber l'alcool goutte à goutte, on recueille un liquide incolore, d'une forte odeur alliacée, bouillant à 184-185°, de densité 1,0749. Ce corps est l'*acide diéthylphosphoreux*, engendré suivant l'équation

$$P^4O^6 + 8C^2H^6O = 4POH(OC^2H^5)^2 + 2H^2O.$$

L'anhydride phosphoreux est dissous sans réaction chimique par l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme.

*Action de l'oxygène.* — L'anhydride phosphoreux s'oxyde spontanément à l'air libre ou dans l'oxygène, même à la température ordinaire. L'oxydation est précédée de l'émission de vapeurs de $P^4O^6$, et celles-ci en s'oxydant fournissent des flocons d'anhydride phosphorique. Si l'oxydation a lieu dans un vide partiel, elle est accompagnée d'une phosphorescence tout à fait semblable à celle du phosphore. Cette phophorescence, dont le siège réside dans les vapeurs d'anhydride phosphoreux, diminue lorsque la pression augmente, cesse lorsque l'on revient à la pression normale et augmente, au contraire, avec la température. Vers 70°, on passe graduellement de la combustion lente à la combustion vive. Il ne se fait pas d'ozone, non plus que d'eau oxygénée, si l'air est humide.

Pour montrer dans un cours la phosphorescence de l'anhydride phosphoreux, il convient d'envelopper de papier un tube à essai, puis d'arroser ce papier avec une solution d'anhydride dans le sulfure de carbone; enfin, d'installer le tout dans un tube plus large qu'on ferme avec un bouchon porteur de deux tubes à gaz. Au moyen d'un courant d'hydrogène on chasse entièrement la vapeur de sulfure de carbone; on fait alors le vide à la trompe en même temps que par l'autre tube on laisse rentrer de l'oxygène en quantité insuffisante pour combler le vide. On voit aussitôt le papier imprégné d'oxyde phosphoreux luire vivement; la lumière s'éteint aussitôt qu'on cesse de faire le vide partiel.

Chauffé à l'air libre, l'anhydride phosphoreux s'enflamme vivement dès la température de 50 à 60°; dans l'oxygène pur, il donne une flamme éblouissante à la façon du phosphore. En combinant dans le tube de l'appareil à densité de vapeurs de Hofmann de l'oxygène avec la vapeur de $P^4O^6$, on a vérifié qu'on a bien

$$P^4O^6 + 2O^2 = 2P^2O^5.$$

On conçoit d'après cela combien il est nécessaire d'opérer toutes les manipulations de $P^4O^6$ dans une atmosphère de gaz inerte; si on laisse s'introduire de l'air on s'expose à de dangereuses explosions.

*Action de l'ozone.* — Dans un courant d'oxygène ozonisé, à la température ordinaire, l'anhydride phosphoreux devient phosphorescent d'une lueur continue, laquelle réside sur le corps solide lui-même, tandis que dans l'oxygène ordinaire raréfié la phosphorescence est intermittente et occupe l'espace rempli de vapeurs. Sous l'influence de l'ozone, le corps s'échauffe légèrement et ne tarde pas à entrer en fusion, ce qui n'a jamais lieu à froid avec l'oxygène ordinaire.

*Action du chlore.* — Projeté dans un flacon de chlore, l'oxyde phosphoreux brûle vivement avec une flamme verte. Si l'on opère dans un tube ou une cornue, au sein d'un lent courant de chlore, l'oxyde brûle lentement avec une flamme très pâle, sans qu'on ait besoin de chauffer.

Lorsqu'on a soin de refroidir la cornue avec de la glace, on arrive à transformer sur place tout le $P^4O^6$ en un liquide limpide non solidifiable à 0°. Si l'on distille celui-ci, on voit le thermomètre monter à 107°, s'y fixer pendant longtemps, puis monter tout à coup à 200°, en même temps que le résidu dans la cornue devient visqueux. Le corps bouillant à 107° est du chlorure de phosphoryle, tandis que le produit visqueux est le chlorure de métaphosphoryle $PO^2Cl$ découvert par M. Gustavson, qui chauffait ensemble du chlorure de phosphoryle et de l'anhydride phosphorique. La réaction des auteurs s'exprime par

$$P^4O^6 + 4Cl^2 = 2POCl^3 + 2PO^2Cl.$$

Les auteurs se sont assurés que le chlorure de phosphoryle ainsi engendré est bien identique de tout point à celui qu'on obtient habituellement $(PO)'''Cl^3$, et qu'on n'a pas affaire à un composé isomérique $PCl^2.OCl$. (En fait on connaît les deux dérivés triphénylés isomériques.)

*Action physiologique.* — C'est très probablement aux vapeurs d'anhydride phosphoreux, plutôt qu'au phosphore libre, que sont dus certains accidents, tels que la nécrose du maxillaire et les troubles de la fonction glycogénique du foie.

Les fumées émises à froid par le phosphore sont en grande partie formées d'anhydride phosphoreux; c'est à ce corps, ainsi qu'à l'ozone, qu'est due l'odeur alliacée; la vapeur de phosphore est probablement inodore.

Cette étude sera poursuivie. L. B.

**Sur l'acide diéthylphosphoreux; T. E. THORPE** et **B. NORTH** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 632). — Si l'on mélange brusquement à la température ordinaire de l'anhydride phosphoreux avec de l'alcool, la réaction est si vive que le mélange s'enflamme. Mais si l'on verse goutte à goutte l'alcool absolu sur l'anhydride refroidi au-dessous de 0°, on voit celui-ci se dissoudre et former un liquide incolore. Si l'on distille, on observe que presque tout passe à 184-185°, et il reste un résidu d'acide phosphoreux. L'analyse du liquide rectifié montre qu'on est en présence d'un *acide diéthylphosphoreux* $P(OC^2H^5)^2OH$.

Ce corps est un liquide incolore très mobile, un peu acide, d'une odeur alliacée très pénétrante; il est très vénéneux, et il suffit de respirer un peu sa vapeur pour éprouver de la migraine et des nausées. Sa densité à 15° est 1,0749 ; il bout à 184-185° dans une atmosphère d'anhydride carbonique. L'eau le saponifie rapidement en donnant de l'acide phosphoreux.

Le brome réagit avec une grande violence; si l'on opère avec précaution, on voit qu'il s'est formé du bromure d'éthyle bouillant vers 39°, tandis qu'il reste dans la cornue un résidu d'acide métaphosphorique :

$$P(OC^2H^5)^2OH + Br^2 = 2C^2H^5Br + HPO^3.$$

Du reste, le brome agit de même sur l'acide phosphoreux :

$$P(OH)^3 + Br^2 = 2HBr + HPO^3.$$

On connait maintenant tous les éthers éthyliques de l'acide phosphoreux. L. B.

**Sur l'anhydride azoteux et le peroxyde d'azote; W. RAMSAY** (*Chem. soc.*, t. **57**, p. 590). — L'auteur avait montré en 1888 (*Ibid.*, t. **53**, p. 621) par la méthode cryoscopique de Raoult, en se servant de l'acide acétique comme dissolvant, que le poids moléculaire du peroxyde d'azote liquide vers 17° correspond à la formule $Az^2O^4$. Aujourd'hui, il complète sur les points suivants l'étude de deux des oxydes d'azote.

I. *Préparation du peroxyde d'azote.* — Un bon moyen de préparation consiste à se procurer d'abord de la manière bien connue, par distillation d'un mélange d'acide azotique et d'anhydride arsénieux, un liquide bleu verdâtre qui est un mélange de peroxyde d'azote et d'anhydride azoteux. On verse alors goutte à goutte cette liqueur dans un mélange refroidi d'acide azotique fumant et d'un excès d'anhydride phosphorique; on a soin d'agiter la masse. Bientôt la couleur vire brusquement à l'orangé ; on réalise ainsi la réaction $Az^2O^5 + Az^2O^3 = 2Az^2O^4$. On distille avec précaution, ce qui fournit du peroxyde d'azote pur, tandis que le résidu peut servir une seconde fois à oxyder une nouvelle portion d'anhydride azoteux dissous dans $Az^2O^4$.

II. *Préparation de l'anhydride azoteux.* — Ce corps ne peut être obtenu à l'état de pureté; si l'on fait passer un courant d'oxyde azotique dans du peroxyde d'azote refroidi, on voit le liquide passer au bleu foncé parce qu'il se charge de $Az^2O^3$ ; mais si l'on distille, les vapeurs ne renferment pas d'anhydride azoteux, mais le mélange de AzO, $AzO^2$ et $Az^2O^4$; voir du reste Ramsay et Cundall (*Chem. soc.*, t. **47**, p. 677).

III. *Propriétés physiques du peroxyde d'azote.* — Lorsque ce liquide surfondu se congèle, le thermomètre remonte à — 10°,14; MM. Deville et Troost donnent (*C. R.*, t. **64**, p. 257) le nombre — 10° pour point de fusion du peroxyde.

L'auteur décrit ensuite des expériences cryoscopiques faites en vue de déterminer l'abaissement moléculaire du point de congélation du peroxyde d'azote, lorsqu'on y dissout un peu de chloroforme ou de chlorobenzine; on verra tout à l'heure le but de ces déterminations. Pour éviter l'accès de l'humidité, ainsi que le contact du liège ou du caoutchouc avec le peroxyde, on opérait dans une petite fiole de 30 centimètres cubes, bouchée à l'émeri par la tige même du thermomètre. On a trouvé ainsi une dépression moléculaire égale à 41°; d'après la loi de Raoult, si l'on divise ce nombre par la constante 0,63 (relative à la congélation de la plupart des dissolvants, acide acétique, benzine, etc.), on devrait trouver le poids moléculaire de $Az^2O^4$; on a trouvé 65, nombre très éloigné du véritable, qui est 92. Le peroxyde d'azote offre donc une anomalie comme liquide cryoscopique.

Les considérations et déterminations suivantes vont démontrer d'une autre manière la réalité de cette anomalie. M. Van't Hoff a fait connaître (*Phil. Mag.*, 5e s., t. **26**, p. 88) une relation entre la chaleur latente d'un corps W, la température absolue de son point de fusion T et la dépression moléculaire causée par la dissolution d'une substance quelconque dans le corps en question; cette loi s'exprime par

$$W = 0,02\,\frac{T^2}{t}.$$

En mettant cette formule en nombres, on arrive pour le peroxyde d'azote à la valeur $W = 33^{\text{Cal}},7$.

Or, l'auteur a réussi à mesurer directement ladite chaleur de fusion, malgré la difficulté qu'on a de connaître la chaleur spécifique du peroxyde à l'état solide. Il trouve ainsi que la quantité cherchée est très voisine de 33.

IV. *Poids moléculaire de l'anhydride azoteux.* — L'anomalie découverte dans l'abaissement moléculaire du point de fusion du peroxyde d'azote n'est pas une raison pour qu'on rejette systématiquement ce dissolvant; en effet, l'eau présente une anomalie analogue, et cependant on l'emploie souvent dans les déterminations cryoscopiques. Ceci posé, nous allons faire une application à la recherche du poids moléculaire de l'anhydride azoteux, corps qu'on ne peut guère dissoudre, sans réaction chimique, que dans le peroxyde d'azote. Dans un tube en U, introduisons un poids connu de peroxyde d'azote, et dans le mélange refroidi vers 0° faisons passer un courant d'oxyde azotique jusqu'à forte coloration bleue; si l'on pèse de nouveau le tube, on peut rechercher la proportion d'anhydride azoteux engendré et celle du peroxyde restant. Si donc on refroidit fortement la masse, et qu'on prenne le point de solidification, on a tous les éléments d'une détermination cryoscopique. On a ainsi trouvé pour le poids moléculaire de l'anhydride azoteux, dans trois expériences, les chiffres 80,9; 81; 92,7; or, le nombre théorique pour $Az^2O^3$ est 76. Il est donc très probable que la formule de l'anhydride azoteux est simple, contrairement à ce qui a lieu pour les anhydrides phosphoreux, arsénieux et antimonieux, qui sont $M^4O^6$.

V. *Sur quelques propriétés de l'anhydride azoteux.* — L'anhydride azoteux ne se congèle pas même à —99°; à cette température, sa solution dans le peroxyde d'azote fournit des cristaux qui paraissent bleus, mais qui, en réalité, ne doivent cette couleur qu'au liquide interposé; essorés à basse température, ces cristaux deviennent incolores et sont du peroxyde pur.

Le liquide bleu ($Az^2O^4 + Az^2O^3$) est miscible avec l'oxyde azoteux $Az^2O$ liquéfié; il ne paraît pas y avoir d'action chimique sur ce dernier oxyde qui s'évapore inaltéré. Même à cette basse température, —90°, l'anhydride azoteux offre un commencement de décomposition.

Enfin l'auteur s'est assuré que l'oxyde azotique est insoluble dans l'oxyde azoteux liquéfié. L. B.

**Recherches sur les combinaisons sulfurées de l'arsenic; C. PREIS** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **257**, p. 178 à 203). — SUR QUELQUES OXYSULFARSÉNIATES DE SODIUM. — L'auteur a obtenu différents sels de cet ordre, dont quelques-uns nouveaux, par l'action de $As^2O^3$ sur le sulfure de sodium. Il fait agir d'abord 1 molécule $As^2O^3$ sur 2 molécules $Na^2S$ (obtenu en saturant par $H^2S$ une solution de 1 p. de soude dans 5 p. d'eau, puis y ajoutant 1 p. de soude dissoute dans 2,5 p. d'eau); en opérant à chaud, il se sépare de l'arsenic brun; en portant à l'ébullition et filtrant bouillant, la solution se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline. Par des cristallisations répétées du produit, l'auteur a obtenu les sels suivants :

1° *Monosulfarséniate trisodique* $AsSO^3Na^3 + 12H^2O$. — Petits cristaux prismatiques aisément solubles.

2° *Monosulfarséniate disodique* $AsSO^3HNa^2 + 8H^2O$. — Il se dépose des dernières eaux-mères en tables volumineuses (suivant *p*) du type anorthique. Rapport des axes $= 1,0334 : 1 : 1,07065$; angles $\alpha = 94° 25'$ ; $\beta = 114° 7'$ ; $\gamma = 87° 28'$. Le sel prend $2H^2O$ sur l'acide sulfurique ; à 100° il perd le reste de l'eau, mais en se décomposant.

3° *Disulfarséniate trisodique* $AsS^2O^2Na^3 + 10H^2O$. — Cristaux prismatiques incolores groupés en hémisphères ; quelquefois tables volumineuses orthorhombiques. Ce sel se forme aussi, accompagné de $Na^2S$, par l'action de la soude sur le sulfarséniate $AsS^4Na^3.8H^2O$ ; en remplaçant la soude par la baryte, on obtient le disulfarséniate de baryum $(AsS^2O^2)^2Ba^3.6H^2O$ sous la forme de précipité cristallin.

4° *Pentasulfotétrarséniate normal* $As^4S^5O^{11}Na^{12} + 48H^2O$. — C'est le moins soluble des sels formés dans la réaction. Il se sépare en amas de cristaux prismatiques ou en prismes isolés à faces convexes ; on peut l'envisager comme un sel double

$$2AsSO^3Na^3.12H^2O + As^2S^3O^5Na^6.24H^2O.$$

En outre de ces sels se trouvait l'*arséniate trisodique*

$$AsO^4Na^3.12H^2O$$

en grands prismes hexagonaux à faces striées.

SUR LE SOI-DISANT TRISULFARSÉNIATE DE SODIUM. — Si dans l'expérience ci-dessus on modifie les proportions de manière à diminuer la quantité de sulfure de sodium, par exemple dans le rapport de $1As^2O^3$ à $1NaHS$, on obtient comme produits principaux du *disulfure d'arsenic*, de l'*arséniate disodique* et des tables hexagonales rouge grenat, identiques avec le sel auquel M. Nilson a assigné la formule $Na^2O.2As^2S^3O^2 + 7H^2O$. Les analyses faites par l'auteur, comme celles de M. Nilson s'accordent mieux avec la formule $Na^8As^{18}S^{24}O^7 + 30H^2O$ ; d'après cette formule, l'acide chlorhydrique étendu doit décomposer le sel rouge avec séparation de 66.6 0/0 $As^2S^3$, conformément aux résultats obtenus par l'auteur et d'après l'équation :

$$Na^8As^{18}S^{24}O^7 + 8HCl = 8As^2S^3 + As^2O^3 + 8NaCl + 4H^2O.$$

La soude décompose le sel rouge en produisant du *bisulfure d'arsenic* et du trisulfarséniate trisodique. L'auteur envisage le sel rouge comme renfermant du bisulfure d'arsenic, fonctionnant comme élément basique faible, et le représente par la formule $3As^2S^4O.6As^2S^2.4Na^2O + aq$.

RÉACTIONS DU SULFARSÉNIATE DE SODIUM AVEC LES SOLUTIONS MÉTALLIQUES. — Avec le nitrate d'argent en excès on observe simultanément les trois réactions :

1. $AsS^4Na^3 + 8AzO^3Ag + 4H^2O = 4Ag^2S + AsO^4H^3 + 5AzO^3H + 3AzO^3Na,$

2. $AsS^4Na^3 + 8AzO^3Ag + 4H^2O = 4Ag^2S + AsO^3H^3 + 5AzO^3H + 3AzO^3Na + O,$

3. $AsS^4Na^3 + 6AzO^3Ag + 3H^2O = 3Ag^2S + AsO^3H^3 + 3AzO^3H + 3AzO^3Na + S.$

Avec le nitrate d'argent ammoniacal, la première réaction a seule lieu. L'oxygène figuré dans la seconde réaction n'est pas libre, il oxyde le soufre à l'état d'acide sulfurique.

L'addition de $AzO^3Ag$ à du sulfarséniate de sodium en excès produit un précipité jaune, sans doute de $AsS^4Ag^3$, mais qui est très altérable. En présence de cyanure de potassium en excès, dans un flacon clos, il se produit après quelques jours des petits cristaux rouges de *proustite* artificielle $AsS^3Ag^3$.

Le *bichlorure de mercure* produit avec $AsS^4Na^3$ un précipité orangé de sulfarséniate $(AsS^4)^2Hg^3$. Le précipité *cuivrique* $(AsS^4)^2Cu^3$ est brun ; chauffé, ce sel se décompose en donnant un sublimé d'orpiment et de soufre, d'après l'équation :

$$2(AsS^4)^2Cu^3 = (AsS^4)^2(Cu^2)^3 + As^2S^3 + 5S.$$

En ajoutant goutte à goutte une solution de sulfate de zinc à une solution de $AsS^4Na^3$, il se produit un précipité jaune qui se redissout aisément ; quand cette redissolution ne se produit plus, il se sépare bientôt un précipité cristallin jaune, qui est le *sulfarséniate double* $AsS^4ZnNa + 4H^2O$, soluble dans l'eau bouillante. Par l'addition d'une solution de 3 parties de sulfate de zinc cristallisé à une solution de 2 parties $AsS^4Na^3.8H^2O$, il se précipite des flocons jaunes de $(AsS^4)^2Zn^3$.

Les solutions métalliques précédentes donnent avec $AsS^4Na^3$ *en excès* un précipité de sulfure métallique. ED. W.

**Recherches sur les groupes du cérium et de l'yttrium ; A. BETTENDORFF** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **256**, p. 159 à 170). — Le minéral qui a servi à l'auteur est l'*orthite* de Stromboë et de Hitteroë. Après séparation du cérium et du thorium par la fusion des nitrates avec du nitrate de potassium, par la méthode de Debray, la séparation des terres de chaque groupe a été effectuée par le sulfate potassique, par le procédé de Mosander, mais en se fondant sur ce fait que le groupe du cérium renferme quelques oxydes qui ne sont précipités à l'état de sulfates doubles que lentement et après une forte agitation.

Après la séparation des sulfates doubles, les oxydes entrant dans leur composition ont été convertis en nitrates et ceux-ci soumis à la décomposition partielle par la chaleur, opération qui a été effectuée dans un creuset de platine introduit dans un creuset de porcelaine, de manière à offrir un écart uniforme des parois de 1 à 2 millimètres, et par suite une température uniforme. Aussitôt que la surface du nitrate fondu se recouvre de cristaux de sous-nitrate, on coule la masse et on la dissout dans 10 fois son poids d'eau ; par l'ébullition, les nitrates basiques se séparent. Les nitrates restés dissous sont, après évaporation, soumis à une nouvelle séparation. — Les oxydes précipitables par le sulfate de potassium, après séparation du cérium, offraient, après élimination complète des terres de l'yttria, un équivalent RO égal à 109-110,2. Par une décomposition partielle méthodique des nitrates, on arrive à éliminer tout le lanthane, retenant un peu de didyme, et dont l'équivalent est RO = 108,76 ; celui des oxydes restants est alors 113,2 à 114.

L'oxyde de lanthane a été purifié d'après la méthode de M. Auer de Welsbach (*Bull.*, t. **46**, p. 58), fondée sur la différence de solubilités des nitrates ammoniacaux doubles de lanthane et de didyme ; le premier, qui est le moins soluble, se dépose en cristaux volumineux qui, solides ou dissous, sont incolores à la lumière naturelle, mais offrent, à la lumière du gaz, une couleur rose et le spectre d'absorption du didyme. De nouvelles cristallisations fournissent finalement le sel de lanthane pur. Un tableau annexé à cette partie du mémoire fait connaître le spectre d'absorption des eaux-mères successives. Le poids atomique du lanthane ainsi purifié est 92,19 (la formule de l'oxyde étant RO) ou 138,28 (pour $R^2O^3$). M. Clève était arrivé au nombre 138,22. Le spectre électrique de son chlorure est conforme à celui décrit par M. Thalen ; néanmoins les lignes principales $\lambda = 4824$, 4655 et 4086 n'étaient que difficilement visibles, tandis que se montrait $\lambda = 4330$, qui, d'après M. Clève, fait défaut dans le spectre du lanthane. ED. W.

**Sur le chromate d'uranyle et sur quelques-uns de ses sels doubles ; J. FORMANEK** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **257**, p. 102 à 116). — *Chromate d'uranyle et de potassium* $(CrO^4)^3(UO^2)^2K^2 + 6H^2O$. — Il a préparé en ajoutant peu à peu une solution de chromate neutre de potassium à une solution de nitrate d'uranyle ; le précipité d'abord formé se redissout, et le sel double cristallise par évaporation sur l'acide sulfurique. Une autre méthode consiste à ajouter de l'uranate de potassium en excès à une solution concentrée et légèrement chauffée d'acide chromique, filtrant et évaporant. Le sel double cristallise en tables clinorhombiques jaunes. Faces $g^1$, $h^1$, $m$, $e^{1/m}$; rapport des axes $= 0,7566 : 1 : 0,9714$; $\beta = 72° 38'$.

L'eau bouillante le transforme en une poudre jaune plus pauvre en sel alcalin. — Le *chromate d'uranyle et d'ammonium*

$$(CrO^4)^3(UO^2)^2(AzH^4)^2 + 6H^2O,$$

préparé par l'uranate d'ammonium et l'acide chromique, cristallise comme le sel potassique. Dans certaines circonstances, les cristaux sont orangés et ne renferment que $3H^2O$. — Le *sel sodique* $(CrO^4)^3(UO^2)Na^2 + 10H^2O$, préparé de même, est en petits cristaux grenus.

*Chromate d'uranyle* $2CrO^4(UO^2) + 11H^2O$. — Il cristallise en aiguilles jaunes par concentration et refroidissement de la dissolution de l'hydrate d'uranyle dans une solution concentrée d'acide chromique. Les cristaux sont efflorescents et perdent toute leur eau à 200°. Sa solution donne avec le nitrate d'argent, ajouté en excès, un précipité rouge cinabre renfermant $(CrO^4)^2(UO^2)Ag^2$, très impressionnable à la lumière, qui en sépare du chromate d'argent cristallin.

*Séparation de l'urane du chrome et des alcalis.* — Le chrome est précipité à l'état de chromate mercureux; la solution doit être légèrement acide, sans quoi le précipité entraîne de l'urane. Le nitrate mercureux doit en outre ne pas renfermer d'oxydes d'azote, ce qui peut arriver lorsque sa solution à été exposée à la lumière; dans ce cas une partie de l'acide chromique est réduit et échappe à la précipitation. Après précipitation de l'excès de mercure par $H^2S$, on précipite l'urane par le sulfure ammonique et on calcine le précipité de sulfure d'uranyle dans un courant d'hydrogène: le résidu est l'uranyle $UO^2$. Les alcalis restants sont dosés à l'état de sulfate. S'il ne s'agit que de doser l'urane et le chrome, on précipite l'urane par la soude, on le redissout dans HCl et on le dose par les procédés ordinaires.

L'auteur signale, en terminant, l'action de $H^2S$ sur les sels d'uranyle en présence d'un sel mercureux; dans ce cas le sel d'uranyle est converti en sel uraneux:

$$(AzO^3)^2(UO^2) + (AzO^3)^2(Hg^2) + 2H^2S = (AzO^3)^4U + 2HgS + 2H^2O.$$

ED. W.

**Sur les sulfates d'antimoine; R. H. ADIE** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 540). — Un de ces sulfates $Sb^2O^3.4SO^3$ a été décrit par M. Schultz-Sellack (*D. ch. G.*, t. **4**, p. 13 et 109), et un sulfate basique $2Sb^2O^3.SO^3$, par M. Peligot; l'auteur a entrepris le présent travail pour faire suite à celui qu'il a déjà publié sur les sulfates arsénieux (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 157; *Bull.*, 3e s., t. **1**, p. 787).

L'anhydride sulfurique, chauffé légèrement, se combine à l'oxyde antimonieux; il se fait un sel blanc, dur, insoluble dans un excès de $SO^3$. En opérant dans un tube scellé à 120-180°, et séparant le mieux possible l'excès d'anhydride sulfurique, on a trouvé que le composé offre une composition variable avec la température de réaction. A 160-180° on arrive à $Sb^2O^3.9SO^3$ d'après l'analyse du produit; mais l'auteur qui a décrit le sel $As^2O^3.8SO^3$ pense qu'on a un mélange de $Sb^2O^3,8SO^3$ avec un peu d'anhydride sulfurique. Les sels ainsi obtenus sont décomposés par l'eau avec formation d'un sel basique.

Avec l'acide sulfurique fumant, l'oxyde d'antimoine fournit une masse dont la solubilité croît avec la température; on arrive ainsi à faire recristalliser la substance en fines aiguilles, de composition $Sb^2O^3.4SO^3$, décomposables par l'eau ou l'air humide; c'est le sel décrit par Schultz-Sellack.

Dans l'acide sulfurique concentré $H^2SO^4$ à l'ébullition, l'oxyde d'antimoine se dissout abondamment; par refroidissement on obtient des cristaux qu'on peut faire recristalliser dans l'acide sulfurique et qui sont du sulfate antimonieux neutre $Sb^2(SO^4)^3$, très altérable à l'air.

Si l'on fait agir sur l'oxyde d'antimoine des acides sulfuriques de concentration décroissante depuis $H^2SO^4$, on obtient encore le sel normal jusqu'à $H^2SO^4 + H^2O$ inclusivement; au-dessous on a des sulfates de plus en plus basiques. Ainsi, $H^2SO^4 + 2H^2O$ fournit un sel cristallisable par lent refroidissement $Sb^2O^3.2SO^3H^2O$ ou $Sb.OH.SO^4$. Ce sel, chauffé à 100°, perd son eau et ne se décompose plus profondément qu'au-dessus de 250°.

En partant de $H^2SO^4 + 4H^2O$, on obtient une petite quantité d'une poudre très fine, difficile à séparer de l'excès d'acide: si le sel est abandonné plusieurs semaines dans son eau-mère, il cristallise. La composition répond à la formule $Sb^2O^3.2SO^3.3H^2O$ ou $Sb.OH.SO^4$. Le sel est presque indécomposable par l'eau froide, lentement par l'eau chaude, lentement soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant. Il perd toute son eau à 100°.

L'auteur examine ensuite l'action des dissolvants, particulièrement de l'eau, sur le sulfate neutre d'antimoine. Ce sel, épuisé par l'eau bouillante, laisse un résidu ayant sensiblement pour composition $7Sb^2O^3.2SO^3.3H^2O$. Si le sel normal est épuisé par l'eau froide, on obtient, comme l'a fait voir Péligot, un sel basique qui, chauffé à 100°, offre la composition $2Sb^2O^3.SO^3$ ; avant d'être desséché, ce sel retient des proportions d'eau variables (2 à 16 $H^2O$) suivant la température de l'eau ou le mode d'essorage. Enfin, si on emploie l'alcool absolu froid pour épuiser le sulfate d'antimoine, ce dissolvant laisse pour résidu le sel $Sb^2O^3.2SO^3$.

On voit que les sulfates acides d'antimoine correspondent à ceux d'arsenic, $M^2O^3.8SO^3$ et $M^2O^3.4SO^3$ ; mais le sulfate neutre d'arsenic n'existe pas, non plus que les sels basiques. On remarquera aussi qu'on n'arrive pas à enlever tout l'acide sulfurique des sulfates d'antimoine par l'eau même bouillante.

L'auteur publiera prochainement un travail sur les sels résultant de l'union des anhydrides sulfurique et phosphoreux. L. B.

---

## CHIMIE ORGANIQUE.

---

**Sur les dérivés alcoylés de l'hydroxylamine ; Rob. BEHREND** et **C. LEUCHS** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **257**, p. 203 à 247). — Les dérivés alcoylés de l'hydroxylamine se rapportent aux cinq types :

| $H^2AzOR$ | $RHAzOH$ | $RHAzOR$ | $R^2AzOH$ | $R^2AzOR$ |
|---|---|---|---|---|
| Dér. *mono α.* | Dér. *mono β.* | Dér. *di-α.* | Dér. *di-β.* | Dér. *trisubst.* |

Les auteurs étudient dans le présent mémoire les cinq dérivés benzyliques [voir les notes antérieures (3), t. **2**, p. 176 et 267].

α-*Benzylhydroxylamine* $H^2AzOC^7H^7$.— Elle a été préparée par le procédé de M. Janny : dédoublement de la benzylacétoxime $(CH^3)^2C{=}AzOC^7H^7$ par HCl concentré. Liquide incolore, volatil avec la vapeur d'eau et distillant à 137-138°, sous pression réduite ($30^{mm}$). Son chlorhydrate cristallise en lamelles argentées, volatiles à 230-260°, sans fondre ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud et ne réduit pas le tartrate cupropotassique. — L'*urée* correspondante cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 137-138°. La position de $C^7H^7$ a été démontrée par M. Janny (*Bull.*, t. **39**, p. 525, et t. **40**, p. 46).

α-*Dibenzylhydroxylamine* $C^7H^7.H.AzOC^7H^7$. — Elle se forme, mélangée de tribenzylhydroxylamine, par l'action du chlorure de benzyle en excès sur le dérivé monobenzylé α. Le chlorhydrate de tribenzylhydroxylamine étant décomposé par l'eau et celui de dibenzylhydroxylamine étant peu soluble, la séparation des deux produits est facile ; après avoir enlevé le dérivé tribenzylé par l'éther, on fait cristalliser le chlorhydrate dibenzylé dans l'alcool bouillant qui l'abandonne en larges aiguilles. L'eau chaude le décompose en partie, mais l'acide chlorhydrique empêche cette décomposition et diminue la solubilité. Ce sel fond à 170°, mais en se décomposant. La base libre est liquide et volatile avec la vapeur d'eau, quoique difficilement. La tribenzylhydroxylamine n'est pas volatile sans décomposition, même dans le vide. Son chlorhydrate formé au sein de l'éther est d'abord huileux, mais se concrète par l'évaporation de l'éther en cristaux fusibles à 91° ; le *chloroplatinate* cristallise dans l'alcool et fond à 155-157°. Le picrate est en cristaux clinorhombiques, jaunes, fusibles à 131-132°.

L'*α-dibenzylhydroxylamine* et la base tribenzylée sont dédoublées, surtout à 130°, par HCl concentré, en chlorure de benzyle et *β-benzylhydroxylamine* $C^7H^7.HAz.OH$, dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles aplaties ou en prismes clinorhombiques ($a : b : c = 0,8526 : 1 : 0,3404$ ; $\beta = 89°17'$), très solubles dans l'eau et dans l'alcool. La base libre cristallise dans le pétrole et fond à 57° ; elle est un peu soluble dans l'eau et réduit à froid la liqueur de Fehling. Elle n'est pas dédoublée par HCl.

*β-Dibenzylhydroxylamine* $(C^7H^7)^2AzOH$. — Elle a été preparée d'après la méthode de Walder (*Bull.*, t. **47**, p. 792). Elle fond à 121-123°, est à peine modifiée par HCl concentré à 130° et ne réduit pas la liqueur de Fehling. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles, qui fondent vers 170° en se décomposant. Additionnée, en solution éthérée, d'un demi-molécule de chlorure de benzoyle, la base libre donne la *dibenzyle-benzoylhydroxylamine*

$$(C^7H^7)^2AzO(C^7H^5O)$$

qui cristallise dans l'alcool chaud, additionné d'eau, en fines aiguilles fusibles à 97°.

Oxydée par le ferricyanure de potassium, la β-dibenzylhydroxylamine est convertie en *benzyliso-benzaldoxime*, fusible, après cristallisation dans l'éther, à 81-82°, composé décrit par M. Beckmann [*Bull.* (3), t. **2**, p. 268].

*Tribenzylamine.* — Pour comparer cette base obtenue dans diverses circonstances, l'auteur a soumis à une étude cristallographique le picrate et le chloroplatinate déjà cités plus haut, et leur a toujours reconnu le même point de fusion et les mêmes constantes cristallographiques. Le picrate est en lames clinorhombiques

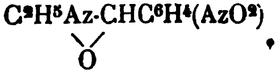
$$(a:b:c: = 2,1236:1:0,9834\ ;\ \beta = 84°45').$$

Le chloroplatinate appartient au type clinorhombique

$$(a:b:c: = 0,5538:1:0,4692\ ;\ \alpha = 96°26'\ ;\ \beta = 107°25'\ ;\ \gamma = 87°52'.$$

HYDROXYLAMINES ALCOYLÉES MIXTES. — Dans le but de rechercher si les deux atomes d'hydrogène unis directement à l'azote dans l'hydroxylamine exercent des fonctions différentes, les auteurs ont étudié les éthylbenzylhydroxylamines, mais la purification de ces produits offrait de telles difficultés et leurs caractères individuels si peu de différences, qu'ils entreprirent l'étude des benzylenitrobenzylhydroxylamines.

*α-Benzyle-β-éthylhydroxylamine* $C^2H^5HAzOC^7H^7$ et *α-benzyle-β-diéthylhydroxylamine* $(C^2H^5)^2AzOC^7H^7$. — Les bromhydrates de ces deux bases prennent naissance lorsqu'on fait bouillir l'α-benzylhydroxylamine avec un excès de bromure d'éthyle. On reprend la masse saline par HCl concentré, dans lequel le chlorhydrate de benzylhydroxylamine est très peu soluble. La liqueur est neutralisée ensuite par $CO^3Na^2$ et l'on étend d'eau. La *benzyldiéthylhydroxylamine*, dont les sels sont décomposés par l'eau, se sépare à l'état huileux ; son chloroplatinate, qui a été analysé, fond vers 170° en se décomposant. Après séparation de cette base par l'eau, on précipite la *benzyléthylhydroxylamine* par la soude. Elle est incristallisable, et parmi ses sels, l'*oxalate acide* seul a pu être obtenu cristallisé. Ce sel $C^2H^5.HAzOC^7H^7.C^2O^4H^2 + H^2O$ (devenant anhydre dans le vide sec) est en faisceaux de longues aiguilles soyeuses; hydraté, il fond vers 70 ; sec, à 92-94°. La base séparée de ce sel distille à 135° sous une pression de 70 millimètres. Chauffée à 140° avec HCl concentré, elle se dédouble en chlorure de benzyle et β-*éthylhydroxylamine* $C^2H^5HAzOH$. N'ayant pu faire cristalliser aucun sel de cette base, les auteurs l'ont caractérisée par des combinaisons avec une aldéhyde. Elle donne avec l'aldéhyde p.-nitrobenzoïque, en présence de l'alcool, une combinaison que l'eau précipite à l'état cristallin ; purifiée par cristallisation dans l'éther additionné de pétrole léger, elle se présente en aiguilles jaunâtres, fusibles à 122-123° et renfermant



$$\underbrace{C^2H^5Az\text{-}CH}_{O}C^6H^4(AzO^2)\ .$$

*α-Benzyle-β-nitrobenzylhydroxylamine*

$$C^7H^6(AzO^2).HAzOC^7H^7.$$

On fait bouillir un mélange équimoléculaire d'α-benzylhydroxylamine et de chlorure de p.-nitrobenzyle, en solution dans l'alcool aqueux, avec de la soude en excès. Après quelques heures on distille l'alcool, on reprend par l'eau, on agite la solution avec de l'éther, puis la solution éthérée avec HCl. On obtient ainsi un précipité cristallin du chlorhydrate de la base; celle-ci est mise en liberté par une grande quantité d'eau et peut être isolée par l'éther. Le chlorhydrate se décompose même partiellement par l'alcool bouillant. Le sulfate acide cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes $(C^7H^6AzO^2)HAzOC^7H^7.SO^4H^2$. La base libre est cristallisable et fusible à 49°. Chauffée à 140° avec de l'acide chlorhydrique, elle se dédouble en chlorure de benzyle et β-*nitrobenzylhydroxylamine* $(C^7H^6.AzO^2)HAzOH$ que le pétrole léger précipite de sa solution éthérée en aiguilles fusibles à 112°; son chlorhydrate, peu soluble dans un excès de HCl, cristallise en grandes lames fusibles à 175-181°.

β-*Benzyle-p.-nitrobenzylhydroxylamine*

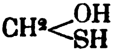
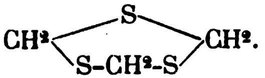
$$(C^7H^7)(C^7H^6AzO^2)AzOH.$$

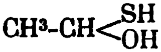
Le produit obtenu en traitant la β-nitrobenzylhydroxylamine par le chlorure de benzyle et celui obtenu par la β-benzylhydroxylamine et le chlorure de p.-nitrobenzyle paraissent être identiques. On obtient dans les deux cas une base cristallisable dans l'alcool et fusible à 125,5-126°,5 et dont le chlorhydrate cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles hexagonales, de même solubilité (1 p. pour 250 p. d'alcool à 20°). Le bromhydrate est en beaux cristaux, peu solubles dans l'alcool. ED. W.

**Sur les thioaldéhydes** (II); **E. BAUMANN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 60). — Tandis que les aldéhydes éthylique et benzylique, soumises à l'action de l'hydrogène sulfuré en présence d'acide chlorhydrique, fournissent chacune un mélange de deux thioaldéhydes isomères, l'aldéhyde méthylique donne naissance, dans les mêmes conditions, à un seul produit, la *trithioformaldéhyde* déjà obtenue depuis longtemps à l'état impur par A. W. Hofmann. On la purifie complètement en la traitant à chaud par une lessive de soude et l'acétate de plomb, et elle est alors sans odeur.

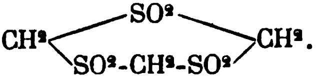
Il se produit d'abord un composé cristallin répondant *à peu près* à la formule $C^4H^8S^3O$ et qui, chauffé avec l'acide chlorhydrique, se transforme en trithioformaldéhyde. Ce composé n'est pas une combinaison moléculaire de trithioformaldéhyde et d'aldéhyde méthylique, car il possède des propriétés tout à fait différentes.

Chauffé au delà de son point de fusion (qui est situé vers 80 à 100°), il se détruit en donnant de l'aldéhyde méthylique et un produit amorphe. Il se dissout dans les alcalis, décolore la solution d'iode, donne des sels de plomb, de cuivre, analogues aux mercaptides, tandis que la trithioformaldéhyde fond à 216°, distille sans décomposition, est insoluble dans les alcalis, etc. De là résulte que si le premier composé est un mercaptan, elle doit être considérée comme un sulfure.

Quant à son mode de formation, il est probable que le produit d'addition  $CH^2<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SH}$ se condense avec perte d'eau à la façon des alcools polyéthyléniques, soit seul, soit avec l'aldéhyde elle-même, pour donner le composé à fonction mercaptan, lequel, sous l'influence de l'acide chlorhydrique à chaud, perd de l'eau et de l'aldéhyde méthylique, en fermant sa chaine et donnant la trithioformaldéhyde .

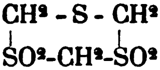
L'aldéhyde éthylique donne d'ailleurs lieu aux mêmes transformations, et inversement l'aldéhyde thioéthylique $CH^3CHS$ fixe une molécule d'eau en donnant le composé  $CH^3\text{-}CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{SH}{OH}$ qui se condense lui-même avec formation de trithioaldéhyde.

O. S. P.

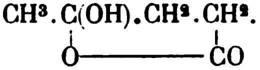
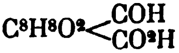
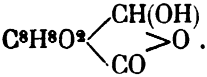
**Sur les thioaldéhydes** (III) ; **E. BAUMANN** et **R. CAMPS** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 69). — En oxydant par le permanganate de potassium la trithioformaldéhyde, réduite en poudre fine et en suspension dans l'acide sulfurique étendu, on la transforme en trisulfone. Lorsque le permanganate n'est plus décoloré même à chaud, on en détruit l'excès par un courant d'acide sulfureux, et le produit, rendu alcalin puis filtré, abandonne, lorsqu'on le sature par un acide, de la triméthylènetrisulfone .
Ce composé est presque insoluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, les acides étendus ; mais il se dissout facilement dans les alcalis à froid et les carbonates alcalins, à la température du bain-marie, avec dégagement d'acide carbonique. Les acides sulfurique et nitrique concentrés sont sans action sur lui-même à chaud.

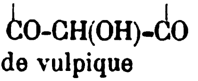
Si on le traite par un excès de soude puis par l'alcool et l'iodure de méthyle, on obtient la triacétonetrisulfone $[(CH^3)^2{:}C\text{-}SO^2]^3$ déjà obtenue par oxydation de la trithioacétone.

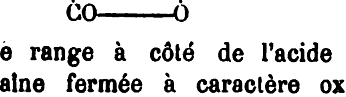
En faisant varier la quantité d'alcali et d'iodure, on peut obtenir de même une substitution plus ou moins complète des six atomes d'hydrogène par les radicaux méthyle.

Enfin dans l'oxydation de la trithioformaldéhyde il se produit également une disulfone  $\begin{array}{c} CH^2-S-CH^2 \\ |\qquad\quad | \\ SO^2-CH^2-SO^2 \end{array}$ que l'on peut séparer de la trisulfone par des épuisements méthodiques à la potasse.

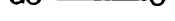
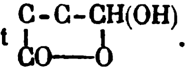
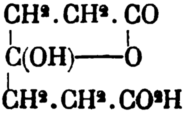
O. S. P.

**Sur l'acide acétyllévulique et sur la constitution des acides γ-acétoniques ; J. BREDT** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **256**, p. 314 à 340). — L'auteur a attiré l'attention dans un premier mémoire (t. **47**, p. 584) sur un certain nombre de faits qui ne peuvent s'expliquer aisément qu'en envisageant l'acide lévulique, non comme acide acétopropionique, mais comme une γ-oxy-γ-lactone  $\begin{array}{l} CH^3.C(OH).CH^2.CH^2. \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad O\text{———————}CO \end{array}$ Beaucoup d'acides γ-acétoniques et d'acides γ-aldéhydiques se comportent également comme des γ-oxylactones. Ainsi l'acide opianique offre non seulement les réactions d'un aldéhyde-acide  $C^8H^8O^2{<}\begin{array}{l} COH \\ CO^2H \end{array}$, mais aussi celles d'un anhydride interne  $C^8H^8O^2{<}\begin{array}{l} CH(OH) \\ \qquad >O \\ CO \end{array}$. Mais son caractère acide très prononcé ainsi que sa combinaison avec la phénylhydrazine semblaient devoir écarter cette dernière interprétation. L'auteur a cherché à établir : 1° que l'oxhydrile d'une γ-oxylactone offre les caractères acides du carboxyle ; 2° que la réaction avec la phénylhydrazine ne permet pas de trancher entre les deux formules en question.

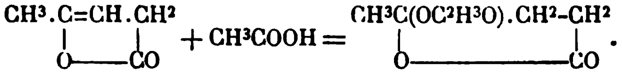
*Relations entre quelques β-oxy-γ-lactones et les γ-oxy-γ-lactones.* — L'acide méconique  $\begin{array}{c} CH^2\text{———————}CHOH \\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CO\text{-}CH(OH)\text{-}CO \end{array}$ est un acide bien caractérisé, ainsi que l'acide vulpique



$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}C{=}C(OH)\text{-}C{=}C{<}\begin{array}{l} CO^2CH^3 \\ C^6H^5 \end{array}. \\ \quad |^{\alpha}\quad {}^{\beta}\qquad\quad |^{\gamma} \\ \quad CO\text{————}O \end{array}$$

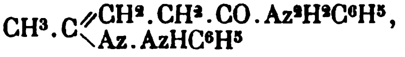
L'acide tétrique se range à côté de l'acide vulpique ; c'est également une chaîne fermée à caractère oxy-lactonique βγ  $\begin{array}{l} CH^3\text{-}C_{\alpha}{=}C_{\beta}(OH)\text{-}CH_{\gamma}^2. \\ \quad |\qquad\qquad\qquad | \\ \quad CO\text{—————}O \end{array}$ Toutes ces combinaisons ne diffèrent de la formule générale d'une γ-oxy-γ-lactone que par la position de OH uni au carbone suivant  $\begin{array}{l}C-C-CH(OH)\\ |\qquad |\\ CO-O\end{array}$. L'acide hydrochélidonique, que M. Volhard envisage comme acide *acétone-diacétique* $CO(CH^2-CH^2-CO^2H)^2$ [*Bull.* (3), t. 8, p. 734], peut être considéré comme une combinaison d'acide lévulique avec l'acide acétique dont le méthyle a perdu $H^2$, c'est-à-dire comme *acide lévulinacétique*  $\begin{array}{l}CH^2.CH^2.CO\\ |\qquad\qquad |\\ C(OH)-O\\ |\\ CH^2.CH^2.CO^2H\end{array}$.

*Acide acétyl-lévulique* (*γ-acétoxy-γ-valérolactone*). — Il se forme en quantité presque théorique lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange d'acide lévulique avec son poids d'anhydride acétique. Il cristallise dans la ligroïne chaude en petites aiguilles et par l'évaporation de la solution alcoolique en cristaux ressemblant au salpêtre. La distillation sèche, sous la pression ordinaire, le dédouble en acide acétique et un mélange d'angélicolactones α et β ; ce dédoublement commence déjà à 100°. L'angélicolactone α s'unit inversement à l'acide acétique, déjà à froid, pour régénérer l'acide acétyl-lévulique

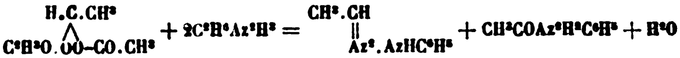


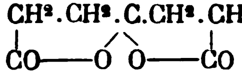
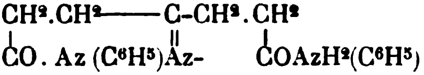
$$\begin{array}{l}CH^3.C{=}CH.CH^2\\ |\qquad\qquad |\\ O-CO\end{array} + CH^3COOH = \begin{array}{l}CH^3C(OC^2H^3O).CH^2-CH^2\\ |\qquad\qquad\qquad\qquad |\\ O-CO\end{array}.$$

Ces deux réactions inverses, si aisées à produire, paraissent démontrer le caractère lactonique de l'acide acétyl-lévulique, qui d'ailleurs n'est pas un acide.

*Action de la phénylhydrazine sur l'acide acétyl-lévulique et les combinaisons voisines, l'anhydride lévulinacétique et les diacétates d'aldéhydes.* — D'après M. Autenrieth, la phénylhydrazine ne se combine pas à l'acide acétyl-lévulique, ce qu'il regarde comme un argument pour la formule donnée par l'auteur. Néanmoins il y a combinaison, mais celle-ci ne s'effectue que lentement, en solution acétique, qui se prend à la longue en un magma cristallin qui est la *phénylhydrazido-phénylhydrazone de l'acide lévulique*  $CH^3.C\begin{array}{l}\diagup CH^2.CH^2.CO.Az^2H^2C^6H^5\\ \diagdown Az.AzHC^6H^5\end{array}$, qu'on obtient aussi à l'aide du chlorure d'acide lévulique et de l'angélicolactone α en solution éthérée. Point de fusion, 178°.

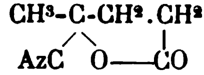
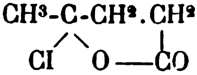
Cette combinaison pourtant ne prouve pas le caractère acétonique de l'acide acétyl-lévulique et n'infirme pas sa nature lactonique. On observe en effet la même réaction avec les diacétates d'aldéhydes qui ont une constitution voisine. Ainsi avec le diacétate d'éthylidène, on a



c'est-à-dire qu'on obtient la phénylhydrazone (fusible à 128°,5); de même le *diacétate de benzylidène* donne la phénylhydrazone $C^6H^5.CH = Az^2HC^6H^5$ fusible à 154° et l'acétylphénylhydrazine. Quant à la dilactone de l'acide lévulinacétique (acétone-diacétique) qui est formée de deux chaines fermées , elle n'est pas dédoublée par la phénylhydrazine, qui donne, avec élimination de $2H^2O$, la combinaison phénylhydrazinique 

$$\begin{matrix} CH^2.CH^2 & \text{——} & C\text{-}CH^2.CH^2 \\ | & \| & | \\ CO.Az(C^6H^5)Az\text{-} & & COAzH^2(C^6H^5) \end{matrix}$$

, qu'on prépare en dissolvant la dilactone dans l'acide acétique cristallisable, et qui se sépare après quelque temps sous forme d'une bouillie cristalline. Elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles blanches, insolubles dans les alcalis, infusibles à 290° et brunissant ensuite.

*Action de la phénylhydrazine sur le cyanure et sur le chlorure de l'acide lévulique* (*γ-cyano- et γ-chlorovalérolactone*). — Le cyanure de l'acide lévulique , préparé récemment par MM. Block, Kreckeler et Tollens, ne se combine que très lentement à la phénylhydrazine. Le chlorure lévulique , au contraire, s'y combine instantanément, en solution éthérée, en donnant, comme le cyanure, la même hydrazone, fusible à 178°, que celle fournie par l'acide acétyl-lévulique ; le chlorhydrate de phénylhydrazine est le seul produit qui l'accompagne (avec le cyanure, il y a élimination de CAzH).

Le chlorure lévulique, qui se forme par fixation de HCl sur l'α-angélicolactone, se prépare facilement par l'action du chlorure d'acétyle en excès sur l'acide lévulique, en refroidissant. Il n'y a pas formation d'acide acétyl-lévulique, comme l'a annoncé M. Michael. On obtient par contre l'acide acétylé en traitant le lévulate d'argent par le chlorure d'acétyle, ou l'acétate d'argent par le chlorure lévulique. Le dérivé acétylé, quel que soit son mode d'obtention, se présente en prismes courts du type clinorhombique. Rapport des axes = 1,6383 : 1 : 0,4621 ; angle β = 73° 24'. ED. W.

**Sur la présence du saccharose dans le maïs; J. H. WASHBURN** et **B. TOLLENS** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **257**, p. 156). — Les auteurs ont pu extraire du maïs le saccharose cristallisé en épuisant la farine par l'alcool à 70 centièmes, avec addition de chaux ou de magnésie, de manière à arrêter l'action des ferments et des principes acides. Le maïs d'Amérique leur a ainsi fourni 0.525 à 0.9 0/0 de sucre, et le maïs badois environ 0.8 0/0. ED. W.

**Sur les pouvoirs rotatoires en plus et en moins (birotation ou semi-rotation des matières sucrées); E. PARCUS** et **B. TOLLENS** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **257**, p. 160-178). — Certaines matières sucrées n'acquièrent leur pouvoir rotatoire définitif que quelque temps après leur dissolution ou après leur ébullition; si l'on examine *immédiatement leur solution faite à froid,* on observe un autre pouvoir rotatoire. Ainsi, le dextrose qui, après vingt-quatre heures, offre une rotation constante de +53°, en offre une de 104°, soit à peu près le *double :* d'où le nom de *birotation,* quoique dans beaucoup de cas le rapport des rotations soit tout différent (3 : 2 pour le sucre de lait; 8 : 5 pour le galactose; pour le *xylose,* d'après Wheeler et Tollens, 4 2/3 : 1); aussi les auteurs proposent-ils le nom de *multirotation.* Dans d'autres cas, pour le *maltose,* par exemple, le pouvoir rotatoire est au contraire plus faible immédiatement qu'après vingt-quatre heures. Dans un rapport voisin de 1 : 2, c'est la *semi-rotation,* mais ce rapport est quelquefois différent. Les auteurs ont cherché à déterminer le pouvoir rotatoire au début en cherchant à opérer le plus vite possible; leurs expériences ont porté sur les matières suivantes, et les résultats obtenus sont figurés par des courbes pour lesquelles nous renvoyons au mémoire original, nous bornant à donner pour chacune d'elles quelques-uns des éléments qui ont servi à les établir :

1° *Dextrose* $[\alpha_D] = 105°,16$ après 5 minutes et demie; 100°,03 après 12 minutes; 68°,27 après 1 heure; 59°,71 après 1 heure et demie; 52°,49 après 6 heures. Ces résultats confirment ceux de Dubrunfaut;

2° *Lévulose* $[\alpha_D] = -104°$ après 6 minutes; 93°,80 après 15 minutes; après 20 minutes déjà, elle devient constante et égale à — 92°, chiffre un peu supérieur à ceux donnés par d'autres auteurs (Jungfleisch, Hœnig et Jesser). Ainsi pour le lévulose le pouvoir devient très rapidement constant;

3° *Galactose* $[\alpha_D] = 117°,23$ après 7 minutes; 111° après 15 minutes; 98°,81 après 40 minutes; 93°,35 après 1 heure; 80°,55 après 5 heures; après 6 heures, la valeur est constante et $=$ 80°,39;

4° *Sucre de lait* $[\alpha_D]=$ 92°,91 après 8 minutes; 76°,50 après 30 minutes; 70° après 1 heure; 57°,54 après 3 heures; 52°,53 après 24 heures;

5° *Maltose*. Ici le pouvoir rotatoire est d'abord plus faible au début; soit 119°,36 après 8 minutes; il devient 128° après 1 heure; 136°,52 après 5 heures, et finalement, à partir de 9 heures, 136°,9;

6° *Arabinose* $[\alpha_D]=$ 156°,65 après 6 minutes et demie; 133° après 15 minutes; 105°,80 après 1 heure; enfin, après 1 heure et demie, le pouvoir est constant et $=$ 104°,60;

7° *Xylose* $[\alpha_D]=$ 78°,61 après 4 minutes et demie; 63 après 10 minutes; 45° après 20 minutes; 23°,29 après 1 heure; enfin 19°,22 après 2 heures et demie et au delà, c'est-à-dire que $\alpha_D$ est au début quatre fois plus considérable qu'après quelques heures.

ED. W.

**Sur l'amylodextrine; H. BROWN et H. MORRIS** (*Chem. Soc.*, 1889, t. **1**, p. 449). — Nägeli a décrit en 1874, sous le nom d'amylodextrine, une substance obtenue par l'action prolongée des acides dilués sur l'amidon à froid. Les grains d'amidon gardent longtemps leur forme; mais au bout de plusieurs semaines ils se désagrègent; une partie se dissout et le résidu donne, par l'action de l'iode, une coloration qui passe du bleu au violet et au rouge. Ce résidu est l'amylodextrine brute. Elle se sépare de ses solutious sous forme de petites sphères cristallines analogues à celles de l'inuline.

Suivant Musculus, Gruber, Meyer et Tollens, cette amylodextrine est analogue à l'amidon soluble. C'est l'étude de ce corps que les auteurs ont reprise.

Ils font agir sur de la fécule de pomme de terre de l'acide chlorhydrique à 12 0/0. La désagrégation commence environ au bout du vingtième jour. Le corps étudié par les auteurs a été obtenu par une action de huit ans et demi et le résidu représentait 60 0/0 du poids de fécule employé.

Ce résidu se colore en jaune rouge brillant par l'iode; il se dissout entièrement dans l'eau chaude. En refroidissant cette solution ou en la précipitant par l'alcool, on obtient une poudre blanche brillante qui présente au microscope l'aspect de l'inuline.

L'amylodextrine est, suivant les auteurs, une substance chimique bien définie. En effet :

1° Elle ne fermente pas sous l'action de la levure;

2° On ne peut en obtenir des portions différentes par précipitation fractionnée;

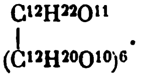
3° Elle se dialyse régulièrement et sans se dédoubler;

4° Elle a une forme cristalline particulière et unique.

Le pouvoir rotatoire de ce corps est $[\alpha]j_{3,86} = 206°,11$, au lieu de $[\alpha] = 175$ à $177°$, nombre donné par Nägeli. Son action réductrice sur l'oxyde de cuivre est représentée par

$$K_{3,86} = 9,08.$$

L'amylodextrine a une composition analogue à celle de la maltodextrine



$$\begin{array}{l} C^{12}H^{22}O^{11} \\ | \\ (C^{12}H^{20}O^{10})^{6} \end{array}.$$

Le poids moléculaire déterminé par la méthode de Raoult correspond à cette formule.

De même que la maltodextrine, l'amylodextrine se convertit bien en maltose par la diastase. On peut en conclure qu'elle ne renferme pas le noyau amylin, qui est stable et qui constitue le cinquième de la molécule de l'amidon soluble. Ce noyau est attaqué difficilement par la diastase.

L'amylodextrine est donc une substance entièrement différente de l'amidon soluble. L'acide dilué convertit d'abord l'amidon en amidon soluble; celui-ci se transforme graduellement en amylodextrine, sauf une partie qu'on retrouve ensuite dans la solution sous forme de dextrose. X. R.

**Sur les dérivés alcoylés des composés diazoamidés mixtes; R. MELDOLA** et **F. STREATFIELD** (*Chem. Soc.*, 1889, t. **1**, p. 412). — Les auteurs se proposent, dans ce travail, d'établir qu'en partant de deux amines aromatiques on obtient trois alcoyldiamides isomériques :

| | | |
|---|---|---|
| La première | par l'action de | $X\text{-}Az^2\text{-}Cl$ sur $Y\text{-}AzHR'$, |
| La seconde | » | $Y\text{-}Az^2\text{-}Cl$ sur $X\text{-}AzHR'$, |
| La troisième | » | KOH et R'I sur $X\text{-}Az^3HY$. |

Dans des notes précédentes, ils ont déjà établi qu'on obtenait ces trois dérivés alcoylés isomères avec les dérivés méthylés et éthylés des diazoamides obtenues en partant de la méta- et de la paranitraniline. Ils ont généralisé leur travail en étudiant les trois dérivés alcoylés de plusieurs autres amines.

Les composés obtenus par la première et la deuxième méthode se préparent et se purifient facilement. Ceux qu'on obtient par la troisième méthode sont, au contraire, plus difficiles à préparer. De plus, ces derniers composés, obtenus par alcoylation directe, ont un point de fusion plus vague que ceux des isomères préparés par les deux premières méthodes. Ce fait doit être attribué à ce que leur point de décomposition est voisin de leur point de fusion.

I. DÉRIVÉS MÉTHYLALCOYLÉS DE LA PARANITRANILINE ET DE LA PARABROMANILINE. — 1° *Action de la diazoparanitraniline sur la méthylparabromaniline.* — On diazote la paranitraniline et on mélange sa solution avec la quantité théorique d'oxalate de méthylparabromaniline dissous dans l'eau froide. La résine orange qui se précipite est lavée à l'eau froide et purifiée par deux ou trois cristallisations dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles orangées, fondant à 151-151°,5.

Cette substance, mise en contact pendant deux jours avec de l'acide chlorhydrique concentré, se décompose de la manière suivante :

$$(p)\ \mathrm{AzO^{2}\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}Az^{2}\text{-}Az(CH^{3})\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}Br}\ (p) + \mathrm{HCl}$$
$$= (p)\ \mathrm{AzO^{2}\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}Az^{2}\text{-}Cl} + (p)\ \mathrm{Br\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}AzH\text{-}CH^{3}}.$$

2° *Action de la diazoparabromaniline sur la méthylparanitraniline.* — Cette dernière est dissoute dans un grand excès d'alcool froid. On y ajoute doucement la solution de chlorhydrate de diazoparabromaniline, puis un excès d'acétate de sodium, et on laisse reposer quelques heures à froid. Il se forme un précipité cristallin orange et dense, qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser trois ou quatre fois dans l'alcool bouillant. Ce composé fond à 163-164° sans décomposition.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose à froid de la manière suivante :

$$(p)\ \mathrm{Br\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}Az^{2}\text{-}Az(CH^{3})\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}AzO^{2}}\ (p) + \mathrm{HCl}$$
$$= (p)\ \mathrm{Br\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}Az^{2}\text{-}Cl} + (p)\ \mathrm{AzO^{2}\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}AzH\text{-}CH^{3}}.$$

3° *Méthylation de la paranitroparabromodiazoamidobenzine.* — On a beaucoup de peine à obtenir un dérivé alcoylé suffisamment pur. On dissout la bromaniline dans l'acide chlorhydrique dilué. On y ajoute de l'acétate de sodium qui donne un précipité très ténu de bromaniline. Dans ce liquide, constamment agité, on fait arriver goutte à goutte la solution de diazoparanitraniline. On laisse reposer pendant quelques heures le précipité orange, puis on le recueille, on le lave et on le fait cristalliser dans l'alcool. On fait ensuite la méthylation de la manière ordinaire, par cohobation, en solution alcoolique avec les proportions théoriques d'iodure de méthyle et d'hydrate de potassium. Le dérivé alcoylé se présente sous forme d'aiguilles jaunes, microscopiques, fondant à 150,5-151°,5 en se décomposant.

L'acide chlorhydrique concentré et froid le décompose de la manière suivante :

$$\begin{aligned}&2\,(p)\ AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}Az^3(CH^3)\text{-}C^6H^4\text{-}Br\,(p) + 2HCl\\ &= (p)\ AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}Cl + (p)\ Br\text{-}C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}Cl\\ &+ (p)\ AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}CH^3 + (p)\ Br\text{-}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}CH^3.\end{aligned}$$

II. DÉRIVÉS ÉTHYLALCOYLÉS DE LA PARANITRANILINE DE LA PARABROMANILINE. — 1° *Action de la diazoparanitraniline sur l'éthylparabromaniline.* — Les auteurs préparent ce dernier corps en chauffant au réfrigérant ascendant la bromaniline en solution alcoolique avec les quantités théoriques d'iodure d'éthyle et d'hydrate de sodium. Le produit obtenu est dissous dans l'acide chlorhydrique et converti en nitrosamine par le nitrite de sodium. La nitrosamine est ensuite réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique.

On mélange les solutions de chlorure de paranitrodiazobenzine et de chlorhydrate d'éthylbromaniline, et par addition d'acétate de sodium on sépare le dérivé alcoylé, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Il se présente sous forme d'aiguilles orangées fondant à 139-140°.

L'acide chlorhydrique concentré et froid le décompose de la manière suivante :

$$\begin{aligned}&(p)\ AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}Az(C^2H^5)\text{-}C^6H^4\text{-}Br\,(p) + HCl\\ &= (p)\ AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}Cl + (p)\ Br\text{-}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}C^2H^5.\end{aligned}$$

2° *Action de la diazoparabromaniline sur l'éthylparanitraniline.* — S'obtient comme le composé méthylé correspondant, en solution alcoolique. On le fait recristalliser dans un mélange de benzine et de pétrole. Il forme des aiguilles jaune orangé fondant à 124-125°.

L'acide chlorhydrique le décompose de la manière suivante :

$$\begin{aligned}&(p)\ Br\text{-}C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}Az(C^2H^5)\text{-}C^6H^4\text{-}AzO^2\,(p) + HCl\\ &= (p)\ Br\text{-}C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}Cl + (p)\ AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}C^2H^5.\end{aligned}$$

3° *Éthylation de la paranitroparabromodiazoamidobenzine.* — L'éthylation a été faite sur la diazoamide brute, et on a purifié le produit par cristallisation dans l'alcool. Aiguilles microscopiques de couleur orange et fondant à 115-116°.

L'acide chlorhydrique concentré et froid le décompose ainsi :

$$\begin{aligned}&2\,(p)\,\mathrm{AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}Az^3(C^2H^5)\text{-}C^6H^4\text{-}Br}\,(p) + 2\mathrm{HCl}\\&\quad = (p)\,\mathrm{AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}Cl} + \mathrm{Br\text{-}C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}Cl}\\&\quad + (p)\,\mathrm{AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}C^2H^5} + (p)\,\mathrm{Br\text{-}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}C^2H^5}.\end{aligned}$$

III. DÉRIVÉS MÉTHYLALCOYLÉS DE LA MÉTANITRANILINE ET DE LA PARABROMANILINE.— 1° *Action de la diazométanitraniline sur la méthylparabromaniline.* — On mélange les solutions aqueuses de chlorure de métanitrodiazobenzine et d'oxalate de méthylbromaniline.

En ajoutant assez d'acétate de sodium il se forme un précipité ocreux, qu'on lave et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. Aiguilles ocreuses, fondant à 144°.

L'acide chlorhydrique concentré et froid le dédouble de la même manière que dans les deux séries précédentes.

2° *Action de la diazoparabromaniline sur la méthylmétanitraniline.*— On dissout la méthylnitraniline dans HCl dilué, et on ajoute la solution de chlorure du diazo. Aiguilles jaunes, fondant à 160°,5-161°, et se dédoublant sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré et froid, de la même manière que les corps des deux séries précédentes.

3° *Méthylation de la métanitroparabromodiazoamidobenzine.* — La réaction s'est faite comme dans la série I et on a obtenu des aiguilles jaunes, ayant un point de fusion assez vague (125-137°,5). L'acide chlorhydrique concentré et froid donne une réaction analogue à celle des dérivés correspondants des deux séries précédentes.

IV. DÉRIVÉS ÉTHYLALCOYLÉS DE LA MÉTANITRANILINE ET DE LA PARABROMANILINE. — 1° *Action de la diazométanitraniline sur l'éthylparabromaniline.* — En mélangeant les solutions des chlorhydrates on obtient une résine ocreuse qui donne par purification des aiguilles fondant à 111°. L'acide chlorhydrique concentré et froid le dédouble de la même manière que les corps correspondants des deux séries précédentes.

2° *Action de la diazoparabromaniline sur l'éthylmétanitraniline.* — On opère, comme pour le corps correspondant de la série III, en aidant la précipitation par une addition d'acétate de sodium. Aiguilles fondant à 135-136°.

Sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré et froid, ce dérivé alcoylé se dédouble de la même manière que les corps correspondants des séries précédentes.

3° *Éthylation de la métanitroparabromodiazoamidobenzine.* —

L'éthylation a été faite de la même manière que la méthylation du même corps (série III). Aiguilles microscopiques de couleur ocreuse fondant à 96-117°. Ce dérivé alcoylé, traité par l'acide chlorhydrique concentré et froid, se décompose de la même façon que les dérivés correspondants des autres séries.

En résumé, on voit que l'introduction dans un composé diazoamidé d'un groupe alcoylé a pour résultat d'abaisser très sensiblement le point de fusion. Cet abaissement est beaucoup plus considérable pour les dérivés éthylés que pour les dérivés méthylés.

V. DÉRIVÉS MÉTHYLALCOYLÉS DE LA PARABROMANILINE ET DE LA PARATOLUIDINE. — 1° *Action de la diazoparabromaniline sur la méthylparatoluidine.* — On mélange les solutions de chlorure du diazo et d'oxalate de l'amine. En ajoutant de l'acétate de sodium, il se forme un précipité ocreux, qui, lavé et purifié, se présente sous forme de petites écailles de couleur ocreuse et fondant à 113-114°.

Ce composé est très rapidement décomposé par l'acide chlorhydrique concentré et froid :

$$\begin{aligned}&(p)\ \mathrm{Br\text{-}C^6H^4\text{-}Az\text{-}Az(CH^3)\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3}\ (p) + \mathrm{HCl}\\ &= (p)\ \mathrm{Br\text{-}C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}Cl} + (p)\ \mathrm{C^7H^7\text{-}AzH\text{-}CH^3}.\end{aligned}$$

2° *Action de la diazoparatoluidine sur la méthylbromaniline.* — On opère dans les mêmes conditions que dans le cas précédent et on obtient de magnifiques écailles, légèrement colorées en jaune et fondant à 99-99°,5, se décomposant sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré et froid de la manière suivante :

$$\begin{aligned}&(p)\ \mathrm{C^7H^7\text{-}Az^2\text{-}Az(CH^3)\text{-}C^6H^4\text{-}Br}\ (p) + \mathrm{HCl}\\ &= (p)\ \mathrm{C^7H^7\text{-}Az^2\text{-}Cl} + (p)\ \mathrm{Br\text{-}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}CH^3}.\end{aligned}$$

3° *Méthylation du parabromobenzinediazoamidoparatoluène.* — Le mode opératoire est analogue à celui employé dans la série I. Le dérivé alcoylé cristallise en grandes écailles ocreuses, ayant un peu l'apparence de l'isomère précédent, et fondant à 97-97°,5.

L'acide chlorhydrique concentré et froid le décompose de la manière suivante :

$$\begin{aligned}&2\ (p)\ \mathrm{Br\text{-}C^6H^4\text{-}Az^3(CH^3)\text{-}C^7H^7}\ (p) + 2\mathrm{HCl} = (p)\ \mathrm{Br\text{-}C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}Cl}\\ &+ (p)\ \mathrm{C^7H^7\text{-}Az^2\text{-}Cl} + (p)\ \mathrm{Br\text{-}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}CH^3} + (p)\ \mathrm{C^7H^7\text{-}AzH\text{-}CH^3}.\end{aligned}$$

VI. DÉRIVÉS MÉTHYLALCOYLÉS DE LA PARACHLORANILINE ET DE LA PARATOLUIDINE. — 1° *Action de la diazoparachloraniline sur la méthylparatoluidine.* — On mélange les solutions de chlorure de diazo et d'oxalate de l'amine et on ajoute de l'acétate de sodium. Le précipité ocreux formé est purifié et fournit des écailles ocreuses fondant à 99,5-100°. Même décomposition par l'action de l'acide chlorhydrique concentré et froid que celle obtenue avec les corps correspondants des séries précédentes.

2° *Action de la diazoparatoluidine sur la méthylparachloraniline.* — Aiguilles de couleur paille fondant à 91-92°. Même décomposition sous l'action de l'acide chlorhydrique.

3° *Méthylation du parachlorobenzinediazoamidoparatoluène.* — Cette opération est délicate; on a obtenu de bons résultats en versant une solution de diazoparachloraniline (1 mol.) dans une solution alcoolique de paratoluidine (2 mol.). On recueille le dépôt ocreux et cristallin qui se forme et on le méthyle en le chauffant à une douce chaleur avec KOH et $CH^3I$. Grandes écailles fondant à 80-82°.

En résumé : 1° On obtient trois dérivés alcoylés isomères en partant des diazoamides mixtes;

2° La décomposition de ces dérivés alcoylés par l'acide chlorhydrique froid, fournissant les deux chlorures de diazo en proportions moléculaires égales, semble indiquer que les poids moléculaires de ces composés sont doubles de ceux qui leur sont assignés ordinairement;

3° Venant à l'appui de cette manière de voir, les auteurs ont trouvé récemment que l'on peut obtenir des alcoyldiazoamides mixtes, paraissant identiques à celles obtenues par l'alcoylation directe, en faisant simplement bouillir ensemble les solutions des deux dérivés simples :

$$X\text{-}Az^2\text{-}AzR'Y + Y\text{-}Az^2\text{-}AzR'\text{-}X = (X\text{-}Az^3R'\text{-}Y)^2.$$

Les auteurs se proposent d'étudier cette réaction et d'arriver ainsi à établir la constitution des composés diazo-amidés.

X. R.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 36.11.90.

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

### SÉANCE DU 14 NOVEMBRE 1890.

*Présidence de* M. Grimaux

Sont proposés pour devenir membres de la Société :

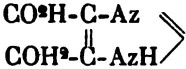
M. Taffe, à Nice, présenté par MM. Grimaux et Adam.

M. von Bæyer, à Munich, présenté par MM. Friedel et Grimaux.

M. Moureu, interne à l'hôpital La Rochefoucauld, présenté par MM. Friedel et Béhal.

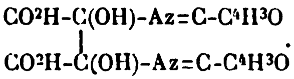
M. Le Royer (Alexandre), docteur ès sciences, 2, Contamines, Genève, présenté par MM. Friedel et Guye.

M. Bailly (Claude), 51, rue Bonaparte, présenté par MM. Schutzenberger et Hanriot.

M. Maquenne a obtenu avec un assez grand nombre d'aldéhydes les composés homologues de l'acide glyoxaline dicarbonique qu'il a précédemment décrit. Tous ces acides, de formule générale  $\left.\begin{array}{l} CO^2H\text{-}C\text{-}Az \\ \quad\ \| \\ COH^2\text{-}C\text{-}AzH \end{array}\right\rangle CR$, sont monobasiques, ce qui fait croire à l'existence d'une liaison entre l'un des deux carboxyles et le groupe AzH du noyau pyrazol.

Ces corps se décomposent par la chaleur en $CO^2$ et β pyrazols substitués dans la position 2 ; le composé isobutylique possède une saveur fortement sucrée.

Le furfurol, traité par l'acide nitrotartrique et l'ammoniaque, donne un produit de condensation qui ne renferme plus de chaîne fermée, mais qui renferme



$$\begin{array}{l} CO^2H\text{-}C(OH)\text{-}Az{=}C\text{-}C^4H^3O \\ \qquad\quad | \\ CO^2H\text{-}C(OH)\text{-}Az{=}C\text{-}C^4H^3O \end{array}$$

Ce nouveau corps fonctionne comme acide bibasique.

M. Bidet rappelle qu'il a annoncé dans la séance du 14 décembre 1888 que la nitrobenzine, l'aniline, le phénol, préparés avec des carbures exempts de thiophène, ne se coloraient plus sous l'influence de la lumière. Poursuivant ses recherches, il a préparé un certain nombre de composés de différentes fonctions et pris dans divers groupes de la série aromatique, tels que sels d'aniline, toluidine, chlorure de benzyle, aldéhyde benzoïque, acide nitrocinnamique, naphtol, naphtylamine, quinoléine et ses sels. Tous ces produits suffisamment purifiés sont incolores et restent tels même après plusieurs mois d'exposition en pleine lumière. Ces faits établissent que la faculté de se colorer sous l'influence de la lumière n'est pas une propriété inhérente au composé organique, mais que l'intervention des substances étrangères, même en quantité infinitésimale est nécessaire à la production du phénomène.

M. Zune indique les avantages que l'on peut retirer de l'emploi du microscope et du polarimètre dans l'analyse des beurres. Il a observé que le beurre, en solution dans le pétrole, présente un pouvoir rotatoire à gauche.

M. Béhal a pu caractériser chimiquement le produit odorant signalé par M. Fereira da Silva pour retrouver la cocaïne. Ce corps est du benzoate d'éthyle qui a été isolé en quantité suffisante pour en prendre le point d'ébullition, en faire l'analyse et caractériser l'acide benzoïque formé par son dédoublement.

M. Grimaux signale de la part de M. Mohler une réaction caractéristique de l'acide tartrique que l'on obtient en chauffant cet acide à 125° avec une solution sulfurique de résorcine.

M. Tissier a retiré par fractionnement des produits huileux qui se forment dans la préparation de la pinacone un liquide qu'il a identifié avec l'oxyde de mésityle, ainsi qu'un autre corps passant à température plus élevée et dont il continue actuellement l'étude.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

### N° 126. — Action de l'iodure d'isopropyle sur l'ammoniaque aqueuse, en proportion équimoléculaire, au-dessus de 100°. Limite à la progression des isopropylamines; par MM. H. et A. MALBOT.

Nous avons fait deux expériences, l'une plus rapide à 155-140°, l'autre plus lente à 130-120°.

I (Expérience à 150-140° ; durée, 27 heures). — Le tube qui contenait l'iodure d'isopropyle et l'ammoniaque aqueuse a été chauffé rapidement jusqu'à 155°. La couche éthérée contenait alors un dépôt d'iodure d'ammonium rougi par de l'iode, et la couche aqueuse un long cylindre compact de paillettes blanches. Ces indices dénotaient une action trop rapide. La température fut abaissée à 147° et maintenue pendant le reste de la journée. On vit alors le cylindre surnageant de paillettes diminuer peu à peu (1). Pendant la nuit, la température descendit jusqu'à 135°. Le cylindre surnageant avait encore diminué, et le dépôt d'iodure d'ammonium, au fond du tube, avait augmenté. La température fut alors élevée progressivement jusqu'à 153° et maintenue pendant plusieurs heures. Le dépôt compact de la couche supérieure diminua avec rapidité et disparut complètement. On vit alors une couche surnageante, parfaitement incolore et très mobile, d'un centimètre cube environ, qui nous parut devoir être et qui était, en effet, du propylène liquéfié.

Le tube, convenablement refroidi, fut ouvert. Le dégagement du gaz se fit avec une telle impétuosité que la majeure partie fut perdue et que nous ne pûmes, malgré toutes nos précautions, en recueillir plus d'un demi-litre. La couche si limpide et si mobile que nous avions vue dans le tube avait disparu ; elle s'était gazéifiée instantanément. Le contenu du tube, formé d'une masse compacte de cristaux, fut additionné d'un peu d'eau et introduit dans un flacon plongé dans de la glace. Une quantité assez considérable d'aiguilles restèrent ainsi non dissoutes.

Elles furent jetées sur un filtre et lavées avec de l'eau refroidie. La majeure partie entra en solution ; mais il resta un résidu de 0gr,8 bien pur et nullement déliquescent. Ce résidu, additionné de potasse, donna une couche huileuse qui persista, en présence d'un assez grand excès d'eau. Il n'en eût pas été ainsi avec la mono-isopropylamine. La base, mise en liberté, fut recueillie par distillation et transformée en chlorhydrate. Ce chlorhydrate est parfaitement blanc et nullement déliquescent, ce qui le différencie du chlorhydrate de mono-isopropylamine, qui est très déliquescent (2). Le chlorhydrate de diisopropylamine $HClAz(C^3H^7)^2H$ est très propre à l'analyse, et il est inutile de le transformer en chloroplatinate.

---

(1) L'importance de ces observations sera démontrée ulterieurement dans l'étude des recherches sur la vitesse de transformation de l'iodure d'isopropyle, à des températures variables.

(2) Le chlorhydrate de diisobutylamine lui non plus n'est pas déliquescent, tandis que celui de mono-isobutylamine l'est un peu.

0gr,361, séchés à 120°, ont fourni 0gr,377 de chlorure d'argent.

Ces nombres correspondent, en centièmes, à

| | Expérience. | Théorie. |
|---|---|---|
| Cl............................ | 25.85 | 25.82 |

La diisopropylamine peut être également bien caractérisée par son iodhydrate. En effet, des aiguilles recueillies et lavées comme il a été dit plus haut ont été soumises à l'analyse :

0gr,551 ont fourni 0gr,565 d'iodure d'argent.

Ces nombres correspondent, en centièmes, à

| | Expérience. | Théorie. |
|---|---|---|
| I............................. | 55.37 | 55.46 |

La liqueur recueillie après le lavage de l'iodhydrate de diisopropylamine a été traitée par un excès de potasse et soumise à la distillation. Les bases, mises en liberté, ont été recueillies dans l'eau et transformées en chlorhydrates. La majeure partie du sel ammoniac a été séparée par l'alcool, et le chlorhydrate sirupeux a été converti en chloroplatinate. On obtient ainsi de magnifiques aiguilles de chloroplatinate de mono-isopropylamine $PtCl^4.2HClAz(C^3H^7)H^2$.

L'eau mère de ces aiguilles, évaporée à sec, fournit des cristaux semblables. A l'analyse

0gr,784 ont fourni 0gr,292 de platine.

Ces nombres correspondent, en centièmes, à

| | Expérience. | Théorie. |
|---|---|---|
| Pt............................ | 37.24 | 37.28 |

La liqueur orangée, obtenue en lavant le chloroplatinate brut à l'éther, ayant été évaporée, a fourni des aiguilles très foncées, mais parfaitement semblables aux précédentes, et qui contenaient 36,56 0/0 de platine, ce qui correspond à très peu près à la pureté complète.

Or, il est certain que le chlorhydrate sirupeux de mono-isopropylamine renferme un peu de chlorhydrate de diisopropylamine; on voit par là combien il est difficile de mettre, dans ces conditions, la seconde base en évidence, et combien il importait de profiter de la différence de solubilité de son iodhydrate, pour l'isoler au début.

II (Expérience à 130-120° ; durée, 55 heures). — Le premier jour, il n'y eut pas de dépôt blanc, comme il s'en est fait dans la première expérience, et la colonne liquide se divisa en plusieurs segments alternativement bruns et incolores.

rtie supé-
rnageante
ıre s'étant
efroidir le

tait pas du
e du tube.
lans la pre-
ême impé-

ments déjà
iodhydrate,
(1).
yle sur l'am-
fournit prin-
ıe avec une
de diisopro-

ıe est limitée
subit, en pré-
quence la for-

**en vase clos, à 100°, en présence … Influence du temps et d'une dose croissante d'ammoniaque** (2); par **M. H. MALBOT.**

On a pu voir, d'après mes recherches antérieures (3), que lorsqu'on chauffe, pendant trente-six heures, vers 170°, du chlorure d'isobutyle avec de l'ammoniaque aqueuse, en proportion équimoléculaire, l'ammoniaque se trouve presque entièrement épuisée, tandis qu'il reste encore un quart environ du chlorure d'isobutyle.

Les produits de l'opération sont alors de la tri- et de la di-isobutylamine libres avec un peu de mono-isobutylamine libre et combinée.

---

(1) Dans cette expérience, l'eau de lavage de l'iodhydrate de diisopropylamine fut ajoutée intentionnellement à la liqueur principale. De cette manière, après avoir obtenu le chloroplatinate de mono-isopropylamine, on recueillit, par évaporation, du chloroplatinate de diisopropylamine presque pur.

(2) Ce travail fait partie de mes « Recherches sur les conditions les plus convenables pour la préparation en grand de la mono-isobutylamine », qui seront exposées en détail dans les *Annales de chimie et de physique*.

(3) H. Malbot. Mémoire sur une nouvelle théorie générale de la préparation des monammoniums par le procédé d'Hofmann. (*Ann. de chim. et de phys.*, mars 1888.)

Je me suis proposé actuellement de rechercher les conditions les plus convenables pour la préparation de la mono-isobutylamine.

Une disposition qui eût été très commode, sous le rapport pratique, si elle avait pu réussir, consistait à faire passer un courant d'ammoniaque dans du chlorure d'isobutyle, chauffé à reflux. Mais la combinaison du chlorure d'isobutyle avec l'ammoniaque se fait très lentement, et la majeure partie du liquide est entraînée par le gaz, sans qu'il se soit formé, même au bout de douze heures, une quantité notable de mono-isobutylamine combinée ou libre.

L'insuccès de cette disposition peut être attribué à deux circonstances : 1° à l'insuffisance de la température d'ébullition du chlorure d'isobutyle, qui n'est que de 68° ; 2° à l'insolubilité à peu près complète de l'ammoniaque dans le chlorure d'isobutyle.

J'ai essayé d'obvier à ces deux inconvénients en ajoutant au chlorure d'isobutyle un tiers environ d'alcool isobutylique, qui bout à 107°, et qui se dissout assez bien dans l'ammoniaque.

Mais, malgré cette modification, la quantité de mono-isobutylamine formée est encore très faible, et le chlorure d'isobutyle est encore entraîné par le courant d'ammoniaque. Pour ces deux raisons, et bien qu'il soit possible de recueillir le liquide à la sortie de l'appareil, en faisant barboter le gaz dans l'eau, on doit renoncer à l'application du procédé à reflux.

Il faut donc opérer en vase clos et se servir d'ammoniaque en solution aqueuse ou alcoolique.

J'ai donné la préférence à la solution aqueuse, d'abord parce qu'elle est beaucoup plus riche que la solution alcoolique et qu'on peut ainsi opérer sur plus de matière ; ensuite, parce qu'il est plus facile de suivre à vue le progrès de la transformation par l'inspection de la couche surnageante ; enfin, parce que les traitements pour séparer et doser les produits de l'opération sont plus rapides et donnent des résultats plus tranchés (1). On peut se faire une idée de ces traitements (que je ne décris pas ici faute d'espace) à l'inspection du tableau ci-après. Ce tableau résume les résultats comparés de neuf expériences, dont la durée a varié de deux à quatre jours, avec une portion d'ammoniaque croissant de 2 molécules à 15 molécules pour 1 molécule de chlorure d'isobutyle.

---

(1) Je ferai l'étude de l'action de l'ammoniaque alcoolique comparée à celle de l'ammoniaque aqueuse.

| EXPÉRIENCES. | VOLUME du chlorure d'isobutyle. | PROPORTION d'ammoniaque rapportée à 1 molécule de chlorure d'isobutyle. | DURÉE de l'opération. | POIDS du chlorhydrate fourni par la mono-isobutylamine libre de la couche aqueuse. | POIDS du chlorhydrate fourni par la mono-isobutylamine dissoute dans l'eau de lavage de la couche surnageante. | POIDS du chlorhydrate correspondant à la mono-isobutylamine restant dans la couche surnageante. | POIDS du chlorhydrate de mono-isobutylamine, tout formé dans l'opération. | POIDS du chlorhydrate correspondant à la mono-isobutylamine totale. | POIDS du chlorhydrate fourni par la diisobutylamine. | RAPPORT pondéral du chlorhydrate de mono-isobutylamine au chlorhydrate de diisobutylamine. | VOLUME du chlorure d'isobutyle non transformé. | FRACTION de transformation du chlorure d'isobutyle. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | cc | mol | | gr | gr | gr | gr | gr | gr | | cc | |
| I. | 40 | 2 | 28 | 1,8 | » | 1,3 | 2,0 | 5,1 | 1,4 | 3,6 | 27,5 | 0,31 |
| II | 30 | 4 | 2 | 3,7 | 2,7 | 1,3 | 0,3 | 8,0 | 2,0 | 4,0 | 15,0 | 0,50 |
| III | 30 | 4 | 3 | 4,0 | 1,5 | » | 0,9 | 6,4 | 4,8 | 1,3 | 9,5 | 0,68 |
| IV | 25 | 6 | 2 | 3,5 | 1,6 | 0,9 | 0,1 | 6,1 | 1,8 | 3,4 | 9,0 | 0,64 |
| V. | 25 | 6 | 3 | 6,3 | 1,2 | » | 0,6 | 8,1 | 4,2 | 1,9 | 3,5 | 0,86 |
| VI | 25 | 8 | 3 | 8,5 | 1,6 | » | 0,3 | 10,4 | 4,3 | 2,4 | 3,0 | 0,88 |
| VII | 25 | 8 | 4 | 8,5 | 1,5 | » | 0,5 | 10,5 | 4,5 | 2,3 | 2,5 | 0,90 |
| VIII | 20 | 10 | 3 | 10,5 | 1,0 | » | 0,4 | 11,9 | 3,0 | 3,9 | 1,0 | 0,95 |
| IX | 15 | 15 | 3,5 | 9,7 | 0,35 | » | 0,2 | 10,2 | 1,5 | 6,8 | » | 1,00 |

On voit d'abord que ce tableau ne mentionne pas la tri-isobutylamine, et, en effet, il ne s'en forme pas trace. Cela tient à ce que la température n'est pas suffisante pour que, dans les conditions de l'expérience, la di-isobutylamine s'unisse au chlorure d'isobutyle. On n'a donc, dans ces conditions, qu'à se préoccuper des circonstances capables d'influer sur la formation de la mono- et de la di-isobutylamine.

On peut essayer de favoriser la formation de la mono-isobutylamine par un excès initial d'ammoniaque; mais en entrant dans le détail des expériences, on trouve des résultats inattendus, et qui sont opposés aux idées admises.

En effet, les expériences I, II et IV, dont la durée est la même (2 jours), montrent que le rapport pondéral du chlorhydrate de mono-isobutylamine au chlorhydrate de di-isobutylamine est sensiblement le même, quoique les proportions d'ammoniaque aient été respectivement de 2, 4 et 6 molécules pour 1 molécule de chlorure d'isobutyle.

Les expériences II-III et IV-V montrent que le même rapport pondéral décroît de 4 à 1,3 et de 3,4 à 1,9 quand l'expérience, au lieu de deux jours, dure un jour de plus.

Il est vrai que dans l'expérience IV-V il y a néanmoins gain sur le poids absolu du chlorhydrate de mono-isobutylamine, qui augmente de 6$^{gr}$,1 à 8$^{gr}$,1; mais dans l'expérience II-III, il y a perte sur le poids absolu du même chlorhydrate, puisqu'il diminue de 8 grammes à 6$^{gr}$,4.

Non seulement l'excès initial d'ammoniaque n'a pas favorisé la formation de la mono-isobutylamine pendant le troisième jour, mais encore une partie de la mono-isobutylamine, formée pendant les deux premiers jours, a disparu et s'est transformée en di-isobutylamine.

Ces résultats seraient incompréhensibles avec les hypothèses classiques d'Hofmann; ils s'expliquent, au contraire, très bien d'après mes nouvelles vues sur le déplacement des amines, et sur les affinités respectives de l'ammoniaque et des amines libres pour l'éther qui reste à transformer.

Je n'entrerai pas ici dans la discussion théorique que je présenterai à la Société chimique sur ce sujet. J'ajouterai seulement quelques remarques sur la fraction de transformation du chlorure d'isobutyle et sur le rendement en mono-isobutylamine.

On voit que s'il n'est pas exact qu'un excès *initial* d'ammoniaque favorise *toujours* la formation de l'amine primaire à l'exclusion des autres, il est exact du moins qu'il favorise — et beaucoup — la transformation de l'éther. En effet, la transformation du chlorure d'isobutyle augmente très vite avec la proportion d'ammoniaque. Elle est de 31 0/0 avec 2 molécules au bout de deux jours; de 50 0/0 avec 4 molécules au bout de deux jours; de 86 0/0 avec 6 molécules au bout de trois jours; de 95 0/0 avec 10 molécules au bout de trois jours.

C'est pour cette raison que le poids absolu des chlorhydrates d'isobutylamines va en augmentant jusqu'à l'essai VIII, quoique le volume absolu du chlorure d'isobutyle diminue de moitié.

Avec 10 molécules d'ammoniaque, la transformation du chlorure d'isobutyle est presque totale, et il n'y a plus pratiquement avantage à aller au delà. On voit même que, en employant 15 molécules d'ammoniaque, le rendement absolu est amoindri, quoique la transformation soit alors totale.

Si l'on a en vue la préparation de la mono-isobutylamine sur une grande échelle, on peut opérer soit avec 10, soit avec 15 molécules d'ammoniaque. Dans le premier cas, on recueillera accessoirement deux fois plus de di-isobutylamine, facile à séparer par simple lavage à l'eau.

Je me propose de préparer en grand aussi les amines des autres séries, principalement en vue de faire leur étude thermochimique, afin de déterminer les conditions précises des phénomènes de progression, de stagnation et de rétrogradation.

### N° 128. — Sur la fermentation alcoolique et la transformation de l'alcool en aldéhyde provoquées par le champignon du muguet; par MM. Georges LINOSSIER et Gabriel ROUX.

I. — Le champignon qui, en se développant dans la bouche, y produit la maladie connue sous les noms de *muguet*, *blanchet*, ou *millet*, a été d'abord rapproché de l'*oïdium* de la vigne par Ch. Robin, et nommé par lui *oïdium albicans*. Il est aujourd'hui assez généralement rangé parmi les *saccharomyces*, sous le nom de *saccharomyces albicans*, que lui a attribué Rees.

Possède-t-il, comme d'autres saccharomyces, la propriété de faire fermenter le sucre? La science ne possède sur ce point aucune donnée précise. Tandis que Grawitz (1), sur la simple constatation de la présence de l'alcool dans les liquides sucrés où a végété le muguet, le considère comme un ferment alcoolique,

---

(1) *Virchow's Archiv.*, 1877.

Rees (1) ne lui reconnaît cette qualité qu'à un degré exceptionnellement faible; Van Tieghem (2) le classe parmi les *saccharomyces* qui ne font pas fermenter le sucre; Hansen (3), dans un travail d'ensemble sur les organismes qui peuvent provoquer la fermentation alcoolique, étudie quarante levures ou champignons dans lesquels il ne range pas le muguet; M. Laurent, enfin, dans une note récente, postérieure à nos premières publications (4), affirme n'avoir pu obtenir de fermentation véritable sous son influence.

Au cours d'un travail d'ensemble sur la morphologie et la biologie du champignon du muguet, nous avons été amenés à reprendre cette question et à tenter de lui donner, par des expériences précises, une solution définitive.

II. — Nous avons à cet effet cultivé le champignon du muguet, soit dans les liquides sucrés complexes, tels que le moût de bière et le moût de raisins secs, soit dans des liquides de composition chimique exactement déterminée, préparés en ajoutant la substance fermentescible, glucose, saccharose, lactose, sucre interverti, etc., au mélange suivant :

| | |
|---|---|
| Eau | 1000 |
| Sulfate d'ammonium | 1 |
| Phosphate de potassium | 0,75 |
| Sulfate de magnésium | 0,05 |
| Sulfate de zinc | 0,02 |
| Sulfate de fer | 0,02 |
| Silicate de sodium | trace |

Nous nous étions assurés dans une étude préalable (5) qu'un tel mélange se montre très favorable à la culture du muguet.

Toutes les expériences ont été effectuées de la manière suivante : Une trace d'une culture pure du champignon était portée, à l'aide d'un fil de platine flambé, dans le liquide fermentescible préalablement stérilisé et maintenu pendant toute la durée de l'expérience à l'abri des germes de l'atmosphère. La pureté de la levure a toujours été vérifiée, à la fin des fermentations, par l'examen microscopique, et, au besoin, par la culture sur plaque de gélatine.

---

(1) *Sitzungsb. der phys. med. soc. zu Erlangen*, 1877.

(2) *Éléments de botanique*, 1888.

(3) *Annales de micrographie*, 1889.

(4) *Bulletin de la Société belge de micrographie*, 1890.

(5) Linossier et Roux. Sur la nutrition du champignon du muguet (*C. R.*, 17 février 1890).

Les liquides fermentés ont présenté les degrés alcooliq *maxima* suivants :

| Nature du liquide fermentescible. | Durée de la fermentation. | Degré alcoolique du liquide fermenté. |
|---|---|---|
| Moût de raisins secs.......... | 124 jours | 5°,5 |
| Moût de bière................ | 159 — | 4°,6 |
| Solution de glucose avec sels minéraux convenables...... | 43 — | 2°,7 |

Ces maxima n'ont été atteints, on le voit, que très lentemen est vrai que l'activité de la fermentation eût été bien plus gra si, au lieu de quelques cellules, on eût introduit dans les liqui fermentescibles une grande quantité de levure, comme c'est le dans les fermentations industrielles. Quand on opère, comme n l'avons fait, on constate trois phases dans l'expérience. Dans la mière, la levure se multiplie rapidement, et la destruction du su est faible en quantité absolue ; mais elle est en réalité très ac par rapport au poids de levure qui la provoque. Dans la secon l'activité absolue de la fermentation devient la plus grande, bulles gazeuses se dégagent plus abondantes, et la proportion sucre diminue rapidement dans le liquide ; dans la troisième, b qu'il reste dans le liquide une quantité notable de sucre, on vo fermentation se ralentir progressivement, jusqu'à devenir à près nulle, si bien que, après cinq mois et plus, nous n'av jamais pu obtenir la disparition complète du sucre. Ce ralenti ment tient, à n'en pas douter, à l'accumulation dans le liquide substances toxiques pour le muguet. L'alcool est une de ces su tances, mais il est vraisemblable que l'aldéhyde qui, nous y rev drons dans un instant, est un terme constant de la fermentatio glucose sous l'influence du muguet, joue à ce point de vue le p cipal rôle.

| DATE. | DURÉE. | SUCRE % (1) | |
|---|---|---|---|
| | | dosé dans le liquide. | disparu par jour. |
| 4 mai.................. | Début. | 7.37 | 0 |
| 11 mai.................. | 7 jours. | 6.25 | 0.16 |
| 21 mai.................. | 17 — | 3.95 | 0.23 |
| 11 juin.................. | 38 — | 1.98 | 0.094 |
| 10 octobre.................. | 159 — | 0.75 | 0.010 |

(1) Évalué en glucose.

Le tableau précédent permet de juger de la marche habituelle de nos fermentations. Le liquide fermentescible était du moût de bière.

III. — Le muguet fait fermenter le glucose, le lévulose et le maltose : il se développe aux dépens du saccharose sans l'intervertir ni le faire fermenter. A la vérité, quand on cultive du muguet dans une solution de saccharose, additionnée du mélange de sels minéraux dont la formule a été donnée ci-dessus, on constate toujours à la longue une faible interversion ; mais celle-ci, ne se produisant que quand le liquide est devenu, par suite des phénomènes chimiques qui accompagnent la végétation, fortement acide, semble attribuable à l'acidité plus qu'à une action diastasique.

Le lactose ne fermente pas sous l'influence du muguet, et ne peut même être utilisé par cet organisme.

En dehors des sucres proprement dits, un certain nombre de substances chimiques peuvent servir d'aliment hydrocarboné au muguet, mais sans subir de fermentation. Tels sont, par ordre de valeur nutritive, la dextrine, la mannite, l'alcool, le lactate de sodium, l'acide lactique, la gomme, la glycérine. L'acide tartrique et les tartrates sont à la limite des corps utilisables, et de ceux dont le muguet ne peut se nourrir. L'amidon, l'érythrite, l'acide acétique et les acétates, l'acide oxalique et les oxalates, l'aldéhyde, l'acétone, et les corps aromatiques, en général, ne sont pas des aliments pour le muguet (1).

IV. — Quand on ensemence une solution nutritive d'un mélange de sucres avec le champignon du muguet, ceux-ci ne fermentent pas avec la même activité, non plus que sous l'influence de la levure de bière. Il nous a semblé intéressant de rechercher, dans le cours d'une fermentation d'un mélange de glucose et de lévulose, lequel des deux sucres est consommé en plus grande quantité. Plusieurs expériences nous ont montré que, d'une manière constante, au début de la fermentation, la quantité de glucose qui disparaît du liquide est plus grande que celle du lévulose : c'est ainsi que le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$, examiné à divers intervalles dans le cours d'une fermentation de sucre interverti, a présenté la décroissance suivante :

---

(1) En ce qui concerne la nutrition du muguet, voir LINOSSIER et ROUX, sur la nutrition du champignon du muguet (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 17 février 1890), et Études biologiques sur le champignon du muguet (*Archives de médecine expérimentale*, mars 1890).

| Date de l'analyse. | Durée de la fermentation. | Rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$. |
|---|---|---|
| 18 octobre | 0 | 1 |
| 6 novembre | 19 jours | 0,74 |
| 9 décembre | 52 — | 0,57 |
| 10 février | 115 — | 0,37 |

Mais, quand le liquide s'est suffisamment enrichi en lévulose, ce dernier sucre est, au contraire, consommé en plus grande quantité, si bien que l'on n'obtient jamais comme résidu d'une fermentation, même très prolongée, une solution de lévulose pure. Le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ tend vers un minimum, qui ne semble pas être inférieur à 0,3.

C'est ce qui résulte de l'analyse des résidus de quelques très anciennes fermentations :

| Durée de la fermentation. | Rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$. |
|---|---|
| 115 jours | 0,37 |
| 181 — | 0,40 |
| 189 — | 0,57 |
| 197 — | 0,31 |

Nous n'avons pas constaté, au moins d'une manière constante, la disparition, sous l'influence de la fermentation et à son début, d'un mélange sucré optiquement neutre que Dubrunfaut avait notée dans les fermentations alcooliques ordinaires du sucre de canne.

V. — Nous avons établi dans un autre mémoire que l'alcalinité du milieu de culture est une condition très favorable au développement du muguet. C'est ainsi que l'addition à un liquide nutritif neutre de un millième de carbonate de soude a élevé le poids de la récolte de muguet obtenue dans un temps donné dans le rapport de 1 à 1,7. Une acidité faible, si l'acide est organique, n'influe au contraire sur la végétation que d'une manière insignifiante. Il nous a semblé intéressant de voir dans quel sens l'addition d'un alcali, qui modifie d'une manière aussi nette la végétabilité du muguet, agirait sur le phénomène de la fermentation. Nous avons, à cet effet, ensemencé avec une trace de muguet trois liquides fermentescibles de même composition, sauf que le premier était exactement neutre, le second avait reçu cinq grammes d'acide tartrique par litre et le troisième un gramme de carbonate de soude.

Le tableau suivant résume les résultats sur ces trois expériences.

| | LIQUIDE NEUTRE. | LIQUIDE ACIDE. | LIQUIDE ALCALIN. |
|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr |
| Sucre consommé.............. ..... | 16,5 | 18,8 | 19,5 |
| Poids du ferment développé...... | 0,338 | 0,314 | 0,368 |
| Alcool....... .......... ........ . | 5,75 | 7,06 | 6,43 |
| Rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{sucre}}$........ .. ....... | 0,35 | 0,38 | 0,33 |

Avant de discuter les nombres de ce tableau, il importe de faire remarquer que l'expérience a été sur un point défectueuse. Pour mettre en pleine lumière l'influence de la réaction du milieu fermentescible sur la marche de la fermentation, il eût fallu entretenir pendant tout le cours de l'expérience cette réaction constante. Or, en présence des alcalis, la végétation du muguet s'accompagne d'une sécrétion d'acides considérable, qui fait disparaître assez vite la réaction alcaline. Aussi n'y a-t-il pas de différence bien frappante dans la marche des trois fermentations. Toutefois en comparant les résultats des fermentations en milieux alcalin et acide, on peut faire la remarque suivante : dans le liquide alcalin, la destruction du sucre a été le plus considérable, et le poids du ferment développé le plus fort ; la végétation y a donc été la plus active ; mais la quantité d'alcool produite a été moindre, et, si nous prenons comme mesure du pouvoir ferment du champignon, le rapport des poids d'alcool formé et de sucre détruit, nous voyons ce rapport s'élever de 0,33 dans le liquide alcalin à 0,38 dans le liquide acide. Dans le liquide neutre, comme on pouvait le prévoir, le rapport est intermédiaire et égal à 0,35. Il semble donc que l'alcalinité exalte les propriétés végétatives et l'acidité les propriétés de ferment du champignon du muguet.

Cette dernière conclusion est corroborée par une expérience dont on trouvera plus loin le détail. Le muguet y fut cultivé simultanément dans deux liquides identiques, et originairement neutres, mais l'un d'eux ne tarda pas à devenir acide par suite des progrès de la végétation, tandis que dans le second la conservation de la neutralité fut assurée par addition préalable de carbonate de chaux. Le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{sucre}}$ fut de 0,35 dans le premier et 0,30 seulement dans le second.

VI. — En dehors des produits secondaires des fermentations alcooliques normales, glycérine, acide succinique, on trouve dans les liquides fermentés sous l'influence du muguet une proportion notable de deux substances qui ne se rencontrent dans les fermentations ordinaires qu'en très faible quantité, l'acide acétique et l'acétaldéhyde.

Nous avons à plusieurs reprises dosé les acides gras volatils formés dans la fermentation. Voici, entre autres, deux analyses : Les liquides soumis à la fermentation renfermaient la même quantité de glucose pur associé aux mêmes sels minéraux. La seule différence entre eux fut qu'au second on ajouta préalablement du carbonate de chaux pour maintenir constante la neutralité du liquide. Les deux fermentations furent mises en train et interrompues simultanément :

| | Sans $CO^3Ca$. | Avec $CO^3Ca$. |
|---|---|---|
| Glucose disparu................. | 10,02 | 9,02 |
| Alcool. ........................ | 3,5 | 2,73 |
| Acide acétique.................. | 0,303 | 0,406 |
| Acide butyrique................. | 0,01 | 0,024 |
| Rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{glucose}}$.................. | 0,35 | 0,30 |
| Rapport $\frac{\text{acide acétique}}{\text{glucose}}$.......... | 0,09 | 0,14 |
| Rapport $\frac{\text{acide acétique}}{\text{acide butyrique}}$......... | 30,0 | 17,0 |

Les quantités d'acide acétique (les dosages ont été faits par le procédé des distillations fractionnées de Duclaux) sont hors de toute proportion avec celles qui ont été notées dans la fermentation alcoolique provoquée par les levures ordinaires. D'après neuf fermentations rapportées par M. Duclaux, fermentations faites dans des conditions variées, et le plus souvent conduites en vue d'exagérer la production de l'acide acétique, nous avons calculé pour le rapport $\frac{\text{glucose détruit}}{\text{acide acétique formé}}$ le nombre moyen de 0,0025. Le rapport le plus élevé est resté inférieur à 0,01. Dans les fermentations sous l'influence du muguet nous voyons au contraire qu'il s'élève à 0,09 et même à 0,14 en présence du carbonate de chaux. Comme il était à prévoir, la saturation continuelle de l'acide acétique formé par le carbonate de chaux a exagéré sa production.

Cet acide acétique a une double origine.

Une partie est vraisemblablement, comme l'a établi M. Duclaux pour les fermentations alcooliques ordinaires, un produit d'excrétion de la levure. On peut l'évaluer, très grossièrement, au maximum de cinq fois le poids de l'acide butyrique (1).

La seconde partie, de beaucoup la plus considérable, provient, ainsi que l'aldéhyde, d'une oxydation directe de l'alcool.

La présence de l'aldéhyde se trahit déjà par l'odeur du liquide fermenté, elle est facile à mettre en évidence par les réactifs habituels de ce corps, qui en accusent une proportion notable. MM. Schützenberger et Destrem (2), qui ont constaté la formation d'aldéhyde dans des fermentations alcooliques effectuées à l'abri de l'air, sous l'influence de levure de bière lavée, considèrent ce corps comme un des termes du dédoublement du sucre, au même titre que la glycérine et l'acide succinique. Il se peut que dans les fermentations provoquées par le champignon du muguet, une fraction de l'aldéhyde obtenue reconnaisse la même origine; mais cette fraction est certainement minime, et la plus grande partie provient, avec la plus grande partie de l'acide acétique, d'une oxydation directe de l'alcool préformé avec fixation de l'oxygène de l'air sans lequel le muguet ne se développe pas.

Les propriétés oxydantes du muguet vis-à-vis de l'alcool sont faciles à mettre en évidence : il suffit d'en semer une trace sur une dissolution à 1 ou 2 0/0 d'alcool additionnée des sels minéraux énumérés plus haut. A la température de 30°-35° le végétal se développe facilement, et l'alcool disparaît peu à peu remplacé par un mélange d'aldéhyde et d'acide acétique.

On peut se demander si ces deux corps sont au même titre des produits de l'activité du muguet. Nous avons quelque tendance à croire que non, que le muguet ne pousse l'oxydation de l'alcool que jusqu'au terme aldéhyde, et que la formation d'acide acétique aux dépens de cette dernière est exclusivement attribuable à l'action de l'air, sans intervention d'un phénomène biologique. Ce qui rend vraisemblable cette interprétation, c'est que l'aldéhyde est inutilisable pour le muguet et ne peut lui servir d'aliment. Semé sur sur une solution étendue de ce corps additionné des mêmes sels minéraux que plus haut, le végétal ne s'y développe pas.

C'est la première fois, à notre connaissance, qu'est signalée chez un organisme inférieur cette propriété de transformer l'alcool en aldéhyde. On a constaté, il est vrai, la présence de ce dernier corps dans le vinaigre, mais sa proportion y est toujours minime, Au contraire, dans l'action du muguet sur l'alcool, l'aldéhyde est le terme principal, peut-être le terme définitif, de l'oxydation.

---

(1) M. Kayser (*Annales de l'institut Pasteur*, 1890) vient de publier douze analyses de cidres fermentés au laboratoire sous l'influence de levures différentes, seules ou associées. Le rapport de l'acide acétique à l'acide butyrique n'y dépasse pas 4,6.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. **88**, p. 593.

VII. — La constatation du rôle de ferment alcoolique du muguet semble de prime abord fournir un argument aux auteurs qui le rangent parmi les *saccharomyces*. L'étude attentive de la fermentation conduit à une conclusion toute différente.

La teneur maxima en alcool des liquides fermentés est toujours moindre que dans les fermentations provoquées par les *saccharomyces* les plus connus, et se rapproche beaucoup plus de celle que présentent les liquides fermentés sous l'influence de certaines mucorinées, ainsi qu'il ressort du tableau suivant :

| | Degré alcoolique. maximum. |
|---|---|
| Muguet | 5°,5 |
| Mucor spinosus (Van Tieghem) | 5°,4 |
| Mucor racemosus (Brefeld) | 5°,1 |
| Mucor circinelloïdes (Gayon) | 5°,5 |

Ce maximum n'est d'ailleurs atteint qu'après trois à cinq mois, et cette lenteur est encore un caractère des fermentations provoquées par les mucors.

Le rapport du poids de l'alcool formé au poids du sucre détruit peut, jusqu'à un certain point, fournir une expression numérique de la valeur d'un organisme comme ferment. Ce rapport a été 0,32 comme moyenne de douze fermentations. Sans doute, dans des expériences aussi prolongées, il est difficile de se mettre à l'abri d'une perte d'alcool par évaporation, et d'ailleurs une partie de l'alcool disparaît constamment en se transformant en aldéhyde comme nous l'avons montré plus haut ; mais, même en admettant comme le plus sûr le rapport maximum que nous ayons obtenu dans nos expériences 0,38, nous restons au-dessous du rapport qui caractérise la fermentation par la levure de bière et qui, d'après M. Pasteur, est sensiblement 0,5.

Une autre expression du pouvoir ferment est donnée par le rapport du poids du sucre détruit au poids du végétal développé. Ce rapport a varié dans nos expériences de 16 à 69. Cette variabilité, qui existe aussi pour la levure de bière, et dans laquelle l'aération est un facteur important, nous imposait de comparer les rapports $\frac{\text{sucre}}{\text{levure}}$ pour les deux organismes placés dans des conditions aussi identiques que possible. C'est ce que nous avons fait dans les deux expériences dont voici le résumé :

| | POIDS de levure développée. | POIDS de sucre disparu. | Rapport $\frac{\text{sucre}}{\text{levure}}$. |
|---|---|---|---|
| PREMIÈRE EXPÉRIENCE | | | |
| Muguet | 0,0705 | 1,37 | 19,4 |
| Levure de bière | 0,06 | 2,05 | 34,2 |
| DEUXIÈME EXPÉRIENCE | | | |
| Muguet | 0,0385 | 0,62 | 16,1 |
| Levure de bière | 0,060 | 2,05 | 34,2 |

Le rapport est donc plus élevé pour la levure de bière que pour le muguet.

En résumé, au quadruple point de vue de la durée des fermentations qu'il provoque, de la quantité maximum d'alcool qu'il peut développer dans un liquide fermentescible, du rapport des poids d'alcool produit et de sucre détruit, et du rapport des poids de sucre détruit et de levure développée, le champignon du muguet se montre inférieur comme ferment alcoolique aux levures proprement dites et se rapproche des mucors.

Comme les mucors les mieux étudiés et contrairement à la plupart des levures usuelles, le muguet n'intervertit pas, et ne fait pas fermenter le saccharose.

Le muguet enfin résiste beaucoup moins à la privation d'oxygène que la levure de bière. Il ne se développe absolument pas dans le vide, ni dans les gaz inertes. Tandis que la levure de bière est sans action sur l'alcool qu'elle produit, le muguet l'oxyde avec formation d'aldéhyde. Il est à la fois ferment alcoolique et agent d'oxydation.

Une étude morphologique attentive nous a conduits, au début de nos recherches sur le champignon du muguet, à le rayer du groupe des saccharomyces. Il est remarquable de voir les considérations d'ordre chimique apporter à cette conclusion une confirmation précieuse. Nul doute que, dans bien des cas, elles ne puissent rendre le même service et, dans l'étude, si peu avancée, des champignons inférieurs, permettre de rapprocher ou de disjoindre des organismes que leurs caractères morphologiques n'autorisent pas à classer sûrement dans tel ou tel groupe.

(Faculté de médecine de Lyon.)

## N° 129. — Peut-il se former de l'ozone en abaissant la température de la flamme ? Y a-t-il de l'ozone près de la flamme ?

pa **M. Louis ILOSVAY de N. ILOSVA**, professeur de chimie générale à l'École polytechnique de Budapest.

I. — M. O. Loew (1) corrigea mon assertion relative à la formation de l'ozone pendant la combustion vive, en ce sens que l'ozone formé se décompose bien par la haute température de la flamme dans les circonstances ordinaires, mais si l'on abaisse la température par un fort courant d'air dirigé sur le haut de la petite flamme, on sent une intense odeur de l'ozone qu'on ne pourra confondre avec nulle autre odeur.

Nous lisons pareille chose dans *Muspratt's Encycl. Handbuch der techn. Chemie*, 3 te Aufl., t. 5, p. 1526. Nous y lisons même que l'ozone de l'air soufflé sur la flamme est employé dans l'industrie en Amérique ; cependant on a manqué de citer des preuves pour la formation de l'ozone.

M. F. Cundall (2) a exprimé également son opinion dans la séance de *Chemical Society* du 20 février en faisant remarquer que, si l'on aspire de l'air à travers un tuyau de 3 millimètres de diamètre de la partie inférieure de la flamme située à 5 millimètres au dessus de l'ouverture de la lampe de Bunsen, on reconnaît et l'odeu et la saveur de l'ozone.

Je considère les preuves de MM. Loew et Cundall comme insuffisantes pour établir des faits positifs, car, si l'on pouvait juger des corps d'après leur odeur, toute production organique dont l'odeur rappelle celle de l'ananas, ne devrait être autre chose que le corps aromatique contenu dans l'ananas, de même qu'en entrant dans un lieu où l'on sent l'ail, on devrait supposer qu'on y a brûlé de l'arsenic avant notre entrée.

Quoique je ne reconnaisse nullement qu'en des questions de principes on puisse se contenter des preuves se basant uniquement sur l'odorat et la saveur et sur l'autorité d'une douzaine de savants, j'entreprends cependant de discuter les observations de MM. Loew et Cundall.

Il est vrai, sans doute, que si l'on souffle beaucoup d'air sur la flamme de la lampe de Bunsen ou sur celle de l'alcool et de l'hydrogène, on sentira quelque chose comme l'odeur de l'ozone dans la direction du courant d'air à 50-60 centimètres de distance de la flamme et à une hauteur moindre près de la flamme et plus grande à distance. Il est encore très probable que, si les molécules de l'oxygène se sont divisées en atomes sous l'action de la chaleur, ils aient produit de l'ozone dans leur nouvelle position d'équilibre : la formation de l'ozone cependant n'y sera prouvée que lorsqu'on aura reconnu la présence de l'ozone, avec des réactifs sûrs, dans l'air qui a traversé la flamme ou qui a été pris de côté. Mes investigations tendaient donc à préciser :

---

(1) *Berichte. der deutsch. Chem. Gesellschafs*, t. 22, p. 3325.

(2) *Chemiker Zeitung*, 1890, n° 20, p. 329.

1° S'il reste quelque trace d'ozone dans le flacon laveur rempli partiellement par l'eau où a passé l'air mêlé aux produits de la combustion ;

2° S'il brunit le papier imprégné de protoxyde de thallium ;

3° S'il décolore tellement la solution de benzolsulfo-acide-azo-α-naphtylamine (colorant amido-azoïque de Griess) que sa couleur rose ne revienne plus avec de la naphtylamine.

Puisque l'odeur de l'ozone (en présence ou non de l'eau) jusqu'à la dilution 1:500000 reste reconnaissable, l'expérience n° 1 pouvait me promettre quelques résultats. Tout air formé n'importe comment et sentant l'ozone, en traversant le verre laveur, qui contient réellement de l'ozone, fera mieux sentir son odeur après l'abaissement de la température qu'auparavant. L'expérience 2 et 3, se basant sur ce que l'on peut reconnaître l'ozone en présence de l'acide azoteux avec le papier imprégné de protoxyde de thallium (1) et avec le colorant amido-azoïque, comme j'ai démontré (2) à propos de l'ozone et de l'acide azoteux formés avec la machine électrique de Holtz en fonction (et placé dans une boîte) a décoloré, au bout de 9 quarts d'heures déjà, la couleur de 10 centimètres cubes de colorant amidoazoïque provenant de $0^{mgr},0002$ d'hydrate d'acide azoteux. Au bout de 3 heures il a bruni faiblement le papier de protoxyde de thallium ; passé 4 heures on ne pouvait plus rétablir la couleur du colorant amido-azoïque avec la naphtylamine.

Pour la réaction 3, il est nécessaire que le colorant amido-azoïque soit assez dilué et que l'acide sulfanilique soit un peu en excès, et que, si la couleur rose du colorant est changée, l'air contenant des traces d'ozone agisse assez longtemps pour que l'oxydation du diazobenzolsulfoacide soit complète.

---

(1) J'ai observé que le protoxyde de thallium préparé récemment avec le sulfate de thallium et l'hydroxyde de baryum n'est pas suffisamment sensible — comme il l'est après quelques jours — pour que son contenu d'azotite provenant de l'azotite du sulfate de thallium et de l'hydroxyde de baryum s'oxyde en azotate.

(2) *Bull Soc. chim.*, 3e série, t. 2, 1890, p. 378.

En suivant les instructions de M. Loew pour la préparation de l'air sentant l'ozone, j'ai procédé de la manière suivante. J'ai fait passer l'air contenant les produits de la combustion successivement : 1° par un récipient ; 2° par un flacon laveur de capacité de 100 centimètres cubes et contenant seulement 10 centimètres cubes d'eau ; 3° par un tube de verre de 15 centimètres de longueur, contenant le papier imprégné de protoxyde de thallium ; 4° par l'appareil d'absorption de Winkler, qui contenait tour à tour 10 centimètres cubes de colorant amido-azoïque préparé avec l'hydrate d'acide azoteux à 0$^{mgr}$,00005, ou bien 0$^{mgr}$,00001 ; autrefois seulement 5 centimètres cubes de colorant préparé avec l'hydrate d'acide azoteux à 0$^{mgr}$,000005. Je n'ai employé que le double au plus de la quantité calculée de l'acide sulfanilique et de la naphtylamine dissous dans l'acide acétique, pour que l'acide azoteux qui se formait continuellement à la suite de la combustion ne rencontrât pas trop d'acide sulfanilique et de naphtylamine, ce qui amènerait la formation d'une plus grande quantité de colorant amido-azoïque. Puisque l'acide sulfanilique et la naphtylamine ne produisent pas, dans une grande dilution, de combinaison azoïque (à la dilution de 1 : 300,000 on n'aperçoit qu'une faible teinte de violet), il convient mieux de préparer le colorant azoïque avec des solutions plus concentrées et de le diluer ensuite.

J'ai examiné, avec ce même appareil, l'air puisé autour de la flamme, suivant les instructions de M. Cundall.

Jamais, dans aucune de ces expériences, qui duraient cependant dix à douze heures, je n'ai reconnu l'odeur de l'ozone dans le flacon laveur ; le papier de protoxyde de thallium ne s'est pas bruni non plus ; le colorant amido-azoïque se changeait en jaune pâle apres deux ou trois heures, suivant sa concentration ; mais sa couleur pouvait être toujours rétablie plus vive avec de la naphtylamine, c'est-à-dire qu'il ne s'y formait que de l'acide azoteux.

Des recherches de plusieurs semaines n'ont donc pu me convaincre que les expériences de MM. Loew et Cundall pussent prouver qu'il peut se former de l'ozone dans certains cas spéciaux de la combustion vive.

II. — Mais puisque, suivant l'odorat, les produits de la combustion contiennent de l'ozone, j'ai cru devoir examiner quelles sont les causes qui empêchent la réaction et comment on pourrait les éviter.

Car il est à supposer que : 1° les corps réducteurs qui se trouvent parmi les produits de la combustion, comme des carbures d'hydrogènes saturés ou non saturés, bioxyde de soufre et des oxydes inférieurs de l'azote, détruisent tellement l'ozone, qu'il n'agit plus sur ses réactifs ; 2° il se peut qu'en présence d'une petite quantité d'ozone, le papier de protoxyde de thallium soit préjudiciable, car le papier absorbe plus vite l'ozone qu'il ne se forme de peroxyde de thallium et que tant le papier que le protoxyde de thallium diminuent tellement la quantité de l'ozone que son action sur le colorant amido-azoïque ne se fait point sentir ; 3° si la température de la flamme n'est pas abaissée convenablement, il se peut qu'une grande partie de l'ozone se décompose, même s'il s'en est formé une quantité dosable ; enfin, 4°, il se peut aussi que dans mes expériences, en faisant traverser l'appareil par le produit de la combustion, j'y ai mêlé tant d'air que l'ozone, même en présence, ne pouvait s'oxyder par la forte dilution.

Considérant ces faits, j'ai cherché avant tout à priver le gaz d'éclairage de sa teneur en soufre. Ayant lavé le gaz avec de l'acétate de plomb, je le fis passer à travers du cuivre chauffé faiblement au rouge, puis à travers des tubes en U remplis de fragments de pierre ponce imprégnés d'une solution alcoolique de potasse, d'acétate de plomb et de nitrate d'argent. Puis je l'ai séché par du chlorure de calcium et je l'ai fait passer dans la lampe. J'ai eu une réaction d'ozone sur le papier de protoxyde de thallium avec l'air traversant la flamme au bout de 7 heures à peu près; mais la réaction manquait plusieurs fois. Je n'y ai pas mieux réussi en employant, au lieu de papier, du coton de verre lavé et mouillé de 2 gouttes de 1 0/0 de solution de protoxyde de thallium sur une petite boule de la grandeur d'un pois.

Après ces résultats incertains, j'ai cherché quelles étaient les limites de température entre lesquelles il fallait aspirer les produits de la combustion (ce que M. Loew n'a pas précisé), pour recueillir l'ozone, s'il s'en forme, dans les meilleures conditions possibles ; car il est à supposer que si l'ozone n'arrive pas assez promptement au-dessous de sa température de décomposition, la plus grande partie se décompose. J'ai vu d'ailleurs que le mieux est d'abaisser tellement la température de la petite flamme que le thermomètre, placé à 5 millimètres en avant du cône de la flamme dans le courant d'air, ne dépasse pas 220°. On peut d'ailleurs régler cette température avec la main aussi. Il faut souffler tant d'air horizontalement sur la petite flamme que la paume approchée jusqu'à la flamme ait la sensation d'une brise tiède. Pour qu'il ne se mêle pas trop d'air aux produits de la combustion, j'ai employé pour récipient un tube de verre de 40 millimètres de diamètre et de 20 centimètres de longueur ; j'ai fait toutes les jointures à l'émeri.

Ainsi installé l'appareil fonctionna mieux. Au bout de 4-5 minutes le coton de verre imprégné de protoxyde de thallium commença à brunir; en dix ou quinze minutes le colorant amido-azoïque avait pâli et la couleur rose ne reparaissait pas avec la naphtylamine, enfin on pouvait distinguer dans le flacon laveur l'odeur de l'ozone, bien qu'elle eût été changée considérablement par l'odeur des produits de décomposition du gaz d'éclairage. Mais on sentait maintenant l'odeur de l'ozone non seulement dans la direction du courant d'air, mais encore dans le voisinage de l'appareil jusqu'à 1 mètre de distance. Le résultat était moins favorable si l'air n'était pas mêlé au gaz d'éclairage. La réaction ne se présenta alors qu'au bout de quarante à soixante minutes. On peut attribuer ce retard à ce qu'il se formait dans ce cas plusieurs produits réducteurs qui diminuaient la quantité de l'ozone.

J'ai remarqué que si l'on a soin d'abaisser convenablement la température de la flamme, la teneur en soufre du gaz d'éclairage n'empêche pas considérablement la réaction de l'ozone. Même avec du gaz d'éclairage non privé de soufre et mêlé préalablement à l'air, j'obtenais une réaction d'ozone au bout de 4-5 minutes; si l'air n'y était pas mêlé, au bout de 50-60 minutes. Il se trouvait de l'acide azoteux et de l'acide sulfhydrique dans l'eau de lavage.

III. — Après ces résultats obtenus avec le gaz d'éclairage je fis des expériences avec du *méthane*, espérant trouver moins de produits des carbures d'hydrogène et plus d'ozone. Je ne réussis pas. En brûlant du méthane à petite flamme, l'air soufflé éteint immédiatement la flamme du méthane, la quantité des produits des carbures d'hydrogène est plus considérable, et celle de l'ozone est moindre que dans les expériences faites avec du gaz d'éclairage.

IV — Il restait à savoir si l'on obtient un meilleur résultat en opérant avec de l'*hydrogène ou avec de l'oxyde de carbone*, c'est-à-dire avec des gaz qui, à la décroissance de la température de la flamme ne se décomposent pas comme les carbures d'hydrogène et ne fournissent pas des produits qui absorbent l'ozone.

J'ai obtenu des produits de combustion contenant de l'ozone et sentant plus fort et agissant plus vite, avec de l'hydrogène pur et de l'oxyde carbone. Le résultat obtenu avec l'oxyde de carbone était surtout étonnant. En allumant l'oxyde de carbone séché et sortant de la lampe de Bunsen ou par un tube de verre de 10 millimètres de diamètre, j'ai réglé la flamme de manière que les produits de combustion mêlés à l'air ne pussent dépasser à leur sortie 90-120°.

J'ai pu établir aussi, par des expériences faites avec de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, que la quantité de l'ozone et celle de l'acide azoteux dépend de la température. En examinant la réaction des produits de combustion avec la température moyenne de 50-200°, j'ai vu que, plus la température des produits de combustion se rapproche de 200°, plus la réaction de l'acide azoteux est vive et plus est faible celle de l'ozone. Mais si cette température s'approche plutôt de 90°, c'est la réaction de l'ozone qui est la plus vive alors. En cas que la température de la flamme soit tellement réduite que les produits de la combustion ne s'éloignent qu'avec 50-60° de la flamme, on n'aura que de très faibles traces d'ozone et d'acide azoteux.

Il se peut que la quantité relative de l'ozone et de l'acide azoteux formés pendant la décroissance de la température dépende aussi de la surface de la flamme, puisque cette surface varie suivant la quantité de l'air soufflé. Cependant à cause des difficultés de ces sortes de recherches, je ne suis pas encore en état de vérifier cette supposition. Il est encore probable que la quantité de l'ozone et de l'acide azoteux dépend aussi bien de la température que de la surface de la flamme. Il est certain qu'en soufflant un fort courant d'air sur une petite flamme d'hydrogène et en trouvant l'endroit, vis-à-vis du courant d'air où les produits arrivent refroidis sur notre visage, nous sentirons une forte odeur d'ozone. Mais si l'on agrandit la flamme ou si l'on diminue la vitesse du courant d'air, l'odeur de l'ozone disparaît sur-le-champ.

V. — Je dois faire observer que j'ai employé également de l'oxygène pour abaisser la température de la flamme et que j'ai pu de la sorte constater aussi la formation de l'ozone. Mais comme j'ai pris l'oxygène du gazomètre, sa température ne pouvait être abaissée convenablement et les résultats étaient loin d'égaler ceux que donnait l'air. Je compte répéter ces expériences.

VI. — D'après la description de M. Cundall il m'était impossible d'avoir une réaction d'ozone au bout de dix à douze heures avec l'air pris à la partie inférieure de la flamme du gaz d'éclairage ou de l'hydrogène. La réaction de l'acide azoteux était d'autant plus caractéristique.

*Conclusions.* — On change l'oxygène en ozone en proportion variée si l'on souffle de l'air (ou de l'oxygène) sur une flamme de gaz d'éclairage, de méthane, d'alcool éthylique, d'hydrogène et d'oxyde de carbone ; et ceci en plus grande proportion, si nous soufflons l'air sur la flamme de l'oxyde de carbone, et en général si le thermomètre placé à 5 millimètres en avant du cône de la flamme varie entre 90-220°.

Bien que l'air de la partie inférieure de la flamme rappelle dans la bouche la saveur et l'odeur de l'ozone, on ne peut cependant reconnaître dans cet air, par des réactions chimiques, que de l'acide azoteux et point d'ozone. La supposition que ce soit l'ozone qui fasse cette sensation dans ce cas, est fort peu probable. Par contre on peut affirmer avec certitude que, dût-il se trouver de l'ozone dans la partie inférieure de la flamme, le courant d'air passant le haut de la flamme cet ozone se dissociera totalement.

Quoique l'oxygène de l'air soufflé sur la flamme se change partiellement en ozone dans les cas mentionnés, cela ne contredit pas ma thèse : *il ne se forme pas d'ozone dans la combustion vive.* Car ce ne sont pas les exceptions mais bien l'ensemble des phénomènes observés dans les circonstances ordinaires, qui établissent des lois.

En soufflant de l'air condensé (ou de l'oxygène) sur la petite flamme, nous n'avons pas affaire à une combustion vive ordinaire, mais à une combustion vive modifiée. De plus, si le gaz d'éclairage et le méthane, pendant la décroissance de la température, forment comme produits des carbures d'hydrogène, il ne peut plus être question de combustion vive. Le précepte que j'ai osé mettre en doute a été ordinairement fondé sur des faits déduits des expériences faites avec les flammes, doucement ardentes, sans songer à ce qu'il arrive, si l'on souffle de l'air sur la flamme.

Le fait que la flamme peut changer partiellement l'oxygène de l'air en ozone, c'est-à-dire que la chaleur peut activer la formation de l'ozone de l'oxygène, s'accorde avec l'expérience de M. Dewar qui a ozonisé l'oxygène en le faisant passer sur une surface de platine chauffée au blanc. Il s'accorde encore avec les expériences de MM. Elster et Geitel (1). Je ne connais pas l'appareil de M. Dewar, et je ne puis répéter ses expériences, mais j'ai répété celles de MM. Elster et Geitel, sans avoir observé la formation de l'ozone.

Enfin, toutes ces recherches que j'ai faites dernièrement n'ont fait que rendre plus forte ma conviction que la combustion vive ne peut être la source de l'ozone supposé dans l'air; elle ne peut l'être : 1° parce que nos appareils chauffeurs ne sont pas installés de manière à ce que l'air mêlé aux produits de combustion puisse s'éloigner de la flamme immédiatement après la réduction de sa température à celle de la décomposition de l'ozone; en fût-il ainsi,

(1) POGGENDORFF, *Annal. der Physik und Chemie*, 1890, n° 3, p. 322.

les produits réducteurs du combustible le détruiraient en peu de temps; 2° car, si la combustion s'opérait aussi au grand air, il y faudrait un véritable ouragan pour abaisser la température de cette flamme à grande surface, sans quoi la condition mentionnée ne serait pas remplie.

## N° 130. — Détermination du soufre non combiné avec l'hydrogène dans le gaz d'éclairage; par M. Louis ILOSVAY de N. ILOSVA, professeur de chimie générale à l'École polytechnique de Budapest.

Le hasard m'a conduit à reconnaître la présence du soufre non combiné avec l'hydrogène dans le gaz d'éclairage. Une fois, en abaissant la température de la petite flamme de la lampe de Bunsen par un courant d'air, et en y employant le papier de protoxyde de thallium pour reconnaître la formation de l'ozone, la flamme s'est refoulée, et le papier s'est tout à fait noirci au bout de quatre à cinq minutes. J'ai observé le même changement de couleur en faisant traverser les produits de combustion incomplète par la solution de protoxyde de thallium. Comme la coloration de ce papier fut beaucoup plus foncée que ne peut le produire l'ozone, j'étais tenté d'attribuer cette action à l'acétylène ou à quelque autre carbure d'hydrogène non saturé, ou enfin à du noir de fumée, puisque l'acide sulfhydrique contenu dans le gaz d'éclairage de Budapest est si minime qu'il ne brunit le papier de protoxyde de thallium, pas même au bout de 6 à 8 heures. Des expériences faites avec de l'acétylène et de l'éthylène, puis le fait que la combinaison noire formée a été complètement dissoute par des acides, m'ont fait abandonner cette supposition.

Puisque la couleur du papier de protoxyde de thallium ressemblait au noir grisâtre et brillant du sulfure de plomb, je pouvais supposer que cette action provenait de l'hydrogène sulfuré formé pendant la combustion incomplète. Or, puisque avec les produits de la flamme refoulée il se forme beaucoup de carbure d'hydrogène condensables, j'ai filtré ces produits à travers de la ouate et lavé avec un peu d'eau; je les fis traverser tour à tour par le papier imprégné d'acétate de plomb, de sulfate de cadmium et de trichlorure d'antimoine. Il résulta de ces réactions que la coloration noire du papier de protoxyde de thallium ne peut provenir que de l'hydrogène sulfuré.

La formation de l'hydrogène sulfuré provient dans ce cas du fait, que le soufre uni au carbone et à l'hydrogène se décompose dans une combustion incomplète et se combine à l'instant avec l'hydrogène naissant, par suite de la décomposition des carbures d'hydrogène ou avec l'hydrogène libre du gaz d'éclairage.

Dans une minute on peut établir, à l'aide de la flamme refoulante avec le papier imprégné d'acétate de plomb, s'il se trouve du soufre non combiné avec l'hydrogène dans le gaz d'éclairage; mais on a besoin d'une durée de temps beaucoup plus longue pour démontrer la présence de l'hydrogène sulfuré dans le gaz d'éclairage.

J'ai déterminé la température à laquelle l'hydrogène sulfuré se forme par suite de la décomposition des parties composantes du gaz d'éclairage. A cet effet je fis traverser au gaz d'éclairage un tube de verre tour à tour vide et rempli d'asbeste, puis j'ai chauffé ce tube dans le fourneau de Carius. La formation de l'hydrogène sulfuré a eu lieu entre 355-360°. La réaction est prompte, si l'on chauffe au rouge sombre le tube de verre rempli d'asbeste pendant que le gaz le traverse. On évite l'action troublante du carbure d'hydrogène qui se condense, si l'on lave le gaz avec un peu d'eau et si on le filtre sur de l'ouate avant qu'il traverse le tube de verre qui contient le papier imprégné de réactif. Pendant l'expérience on allume le gaz d'éclairage en le faisant passer dans une lampe pour qu'il ne se répande pas dans l'air.

### N° 131. — Sur les phénols sulfoconjugués dérivés du camphre ordinaire ou camphosulfophénols; par M. P. CAZENEUVE.

Dans une note préliminaire (1) nous avons signalé la formation aux dépens du camphre de dérivés sulfonés à fonction phénolique, produits plus spécialement en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur le camphre monochloré. Nous avons donné le mode général de préparation, la méthode de séparation qui nous a permis de distinguer plusieurs congénères, enfin les propriétés chimiques fondamentales de ces corps qui ne laissent aucun doute sur leur fonction.

Dans le travail présent nous reproduisons nos analyses et les propriétés détaillées de ces corps.

A. *Améthyle camphophénolsulfone.* — On traite le camphre monochloré normal par 6 fois son poids d'acide sulfurique à 66° à la température de 55° pendant trente heures; un courant d'air sec enlève les acides sulfureux et chlorhydrique formés pendant l'opération. Le liquide sulfurique, d'une teinte jaune rouge, est versé, peu à peu, dans 4 fois son poids d'eau. Une masse résineuse verte, adhérente aux parois, se précipite. Le liquide, qui surnage clair, à peine jaunâtre, est saturé à chaud par du carbonate de baryte. Il se fait du sulfate de baryte, en même temps qu'il reste en dissolution un sulfoconjugué neutre. On évapore à 500 centimètres cubes au bain-marie, on ajoute un peu de noir lavé, on filtre, on concentre encore et l'on met au froid à cristalliser.

---

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, t. 3, p. 679; mai 1890.

On essore les cristaux, qu'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool à 60°, pour les isoler d'un corps B que nous étudierons.

Ce corps A se présente sous forme de magnifiques écailles incolores, grasses au toucher, rappelant la cholestérine, soluble dans l'alcool surtout bouillant, très solubles dans l'eau, insolubles dans la benzine, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Ce corps ne fond pas. Il n'a pas de pouvoir rotatoire. Il est neutre au tournesol et à l'orangé III : il ne décompose pas les carbonates.

L'analyse a donné :

| | | |
|---|---|---|
| I. | Matière | 0,1703 |
| | $CO^2$ | 0,2819 |
| | $H^2O$ | 0,097 |
| II. | Matière | 0,3606 |
| | $CO^2$ | 0,6028 |
| | $H^2O$ | 0,1907 |
| III. | Matière | 0,1907 |
| | $CO^2$ | 0,3189 |
| | $H^2O$ | 0,1053 |
| IV. | Matière | 0,441 |
| | $SO^4Ba$ | 0,445 |
| V. | Matière | 0,50 |
| | $SO^4Ba$ | 0,482 |

Soit, en centièmes :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | Pour formule $C^9H^{12}(SO^2)(OH)^2O$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 45.14 | 45.58 | 45.60 | » | » | 46.15 |
| H | 6.32 | 5.87 | 6.13 | » | » | 5.98 |
| S | » | » | » | 13.85 | 13.24 | 13.67 |

L'analyse élémentaire ne laisse aucun doute sur la composition de ce corps en $C^9$. Elle ne peut s'expliquer que par le départ du méthyle dans la molécule du camphre sous l'influence de l'acide sulfurique. Précisément on constate constamment la production de chlorure de méthyle $CH^3Cl$ dans l'attaque du camphre monochloré par l'acide sulfurique. En faisant passer le gaz dégagé à travers une solution de potasse pour retenir l'acide chlorhydrique produit simultanément, en le recueillant sur le mercure, on le retrouve avec tous ses caractères.

En raison de sa neutralité et de sa composition, nous appelons ce corps A : *améthylcamphophénolsulfone.* Il présente d'ailleurs la fonction phénolique, comme nous allons le voir. La formule $C^9H^{12}(SO^2)(OH)^2O$ que nous présentons n'est que provisoire ; nous pensons qu'elle doit être doublée, par des raisons que nous exposerons bientôt.

Ce corps colore en bleu le perchlorure de fer; les acides et surtout les alcalis détruisent la coloration. Il ne donne rien avec les protosels. Il dégage $7^{cal}$ environ avec 1 molécule de potasse d'après l'évaluation obligeamment faite par M. Léo Vignon. Il ne donne pas de dégagement de chaleur avec une deuxième molécule, bien qu'il renferme un second OH alcoolique ou phénolique, comme nous le démontrerons.

Il donne avec l'eau de baryte un précipité qui correspond à la formule

$$C^9H^{12}(SO^2)\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}Ba\right)O.$$

L'analyse donne en effet :

| | |
|---|---|
| Matière | 0,4851 |
| $SO^4Ba$ | 0,3078 |
| Ba | 0,1810 |
| Soit 0/0 | 37.23 |
| La formule précédente exige | 37,12 |

Il ne précipite pas l'eau de chaux, ni les sels de mercure, de zinc ou de cuivre, ni l'eau amidonnée, les solutions de gélatine, d'albumine ou d'émétique. Il précipite les sels de plomb et beaucoup d'alcaloïdes : la quinine, la cinchonine, l'aconitine, la strychnine, la brucine. Il ne précipite pas la morphine et la caféine.

Il réduit le chlorure d'or, à l'ébullition, en donnant un dépôt d'or adhérent au ballon. Il réduit lentement à l'ébullition le nitrate d'argent ammoniacal, mais il ne réduit pas le chlorure de platine.

Chauffé à 250°, avec une solution de potasse concentrée en tube scellé pendant plusieurs heures, il ne cède pas son soufre ; il ne le perd qu'à 300° avec la potasse fondante et donne un corps phénolique colorant en rouge violacé le perchlorure de fer.

L'anhydride acétique à l'ébullition donne au bout d'une demi-heure un dérivé monacétylé. On chasse l'excès d'anhydride par la chaleur ; on fait cristalliser le résidu, trois fois, dans l'alcool à 70°.

On obtient des cristaux brillants en larges lamelles, qui ne fondent pas et n'ont aucune action sur la lumière polarisée. Ces cristaux perdent, soit à 100°, soit dans le vide, deux molécules d'eau de cristallisation.

Une dessiccation dans le vide a donné :

| | |
|---|---|
| Matière | 0,7531 |
| $H^2O$ | 0,0905 |

Une dessiccation à 100° a donné

| | |
|---|---|
| Matière | 0,8538 |
| $H^2O$ | 0,1114 |
| Soit 0/0 | 13.04 |

La formule $C^9H^{12}(SO^2)(OH)(OC^2H^3O)O,2H^2O$ exige 12,24 0/0.

Après dessiccation, l'analyse a donné :

| | |
|---|---|
| Matière | 0,2633 |
| $CO^2$ | 0,4588 |
| $H^2O$ | 0,1339 |

Soit en centièmes :

| | | Théorie. |
|---|---|---|
| C | 47.52 | 47.82 |
| H | 5.65 | 5.79 |

Ce corps est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il ne fond pas sans décomposition. Il ne colore plus le perchlorure de fer ; il ne précipite pas l'eau de baryte. Il est facilement saponifié par les alcalis.

En faisant bouillir pendant une heure l'améthylcamphophénolsulfone avec un excès d'anhydride acétique en présence d'un peu d'acétate de soude fondu, on obtient un éther diacétique présentant les mêmes propriétés générales que le monoéther et correspondant à la formule

$$C^9H^{12}(SO^2)(OC^2H^3O)^2O.$$

La phénylhydrazine en excès réagit à la longue à la chaleur du bain-marie et donne un composé liquide difficile à purifier, preuve que le CO acétonique du camphre a persisté dans la molécule de ce dérivé sulfoné.

L'acide nitrique fumant et l'acide nitrique ordinaire ont une action très remarquable sur ce sulfoconjugué. Nous poursuivons en ce moment cette étude.

B. *Acide améthylcamphophénolsulfurique.* — Ce corps se forme toujours simultanément avec le corps neutre A. Il semble apparaître de préférence si on chauffe une partie de camphre monochloré avec cinq parties d'acide sulfurique pendant trente heures vers 65°. Comme pour la préparation de son congénère on précipite par l'eau, on concentre à cristallisation après saturation à chaud par le carbonate de baryte. On fait cristalliser le corps A dans l'alcool à 70° qui retient le corps B à l'état de sel barytique. L'alcool évaporé, on fait cristalliser dans l'eau à plusieurs reprises. On obtient un sel barytique qui rappelle le corps neutre comme aspect, c'est-à-dire se présente sous forme de lamelles brillantes et nacrées, solubles dans l'eau et l'alcool. En traitant la solution de ce sel barytique par l'acide sulfurique, puis évaporant dans le vide après filtration, on obtient l'acide libre sous forme d'un liquide sirupeux que nous ne sommes pas parvenu à faire cristalliser.

Ce liquide incolore ne distille pas sans décomposition sous la pression ordinaire. Il a une odeur qui rappelle celle des solutions tanniques. Il a une saveur acide amère et astringente. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les solutions n'ont aucune action sur la lumière polarisée.

Le sel barytique obtenu dans la préparation initiale, soumis à l'analyse élémentaire, a donné :

| | |
|---|---|
| Matière........................... | 0,5934 |
| Sulfate de baryte................. | 0,437 |
| Soit S 0/0........................ | 10.11 |

Ce dosage s'effectue facilement en faisant bouillir un quart d'heure le sel barytique avec dix à quinze fois son poids d'acide azotique fumant. Avec addition d'eau et de chlorure de baryum on achève le dosage comme à l'ordinaire. Le chlorure de baryum donnait un précipité, ce qui indiquait la présence dans la molécule de deux atomes de soufre pour un de baryum.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène ont donné:

| | |
|---|---|
| Matière........................... | 0,4838 |
| $CO^2$............................ | 0,6277 |
| $H^2O$............................ | 0,2037 |

Soit en centièmes:

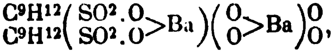
| | I. | II. | Pour formule $\begin{matrix}C^9H^{12}(SO^2.O \\ C^9H^{12}(SO^2.O\end{matrix}>Ba)\begin{matrix}(OH)O \\ (OH)O\end{matrix}$. |
|---|---|---|---|
| C................. | » | 35.39 | 35.82 |
| H................. | » | 4.67 | 4.31 |
| S................. | 10.11 | » | 10.61 |

Ce corps B, que nous avons cru d'abord en $C^{10}$ correspond à la formule $C^9H^{12}(SO^2.OH)(OH)O$ ou à cette formule doublée et que nous discuterons dans une prochaine note. Toujours est-il, c'est que ce corps qui est franchement acide, qui décompose les carbonates, renferme un $SO^2.OH$. Il renferme également un OH phénolique, que nous allons prouver.

Soit l'acide, soit le sel barytique colore magnifiquement en bleu le perchlorure de fer. Les acides et surtout les alcalis détruisent la coloration. Les protosels de fer sont sans action.

La quinine et la cinchonine sont précipitées de leurs solutions salines, ainsi que la brucine et la strychnine. La morphine n'est pas précipitée. Cet acide sulfoné réduit à l'ébullition le chlorure d'or, le chlorure de platine et le nitrate d'argent ammoniacal, ce dernier plus lentement. Il précipite la gélatine comme le tannin, mais ne précipite pas l'eau amidonnée.

L'eau de chaux ne donne pas de précipité, mais l'eau de baryte donne un précipité que nous avons analysé et qui correspond à la formule



$$\begin{matrix}C^9H^{12}\\C^9H^{12}\end{matrix}\left(\begin{matrix}SO^2.O\\SO^2.O\end{matrix}>Ba\right)\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>Ba\right)\begin{matrix}O\\O\end{matrix},$$

en admettant la formule simple $C^9H^{12}(SO^2OH)(OH)O$.

Nous avons obtenu :

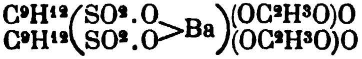
| | |
|---|---|
| Matière........................... | 0,5953 |
| $SO^4Ba$........................... | 0,3787 |
| Soit Ba 0/0........................ | 37.42 |

La théorie exige 37,12 0/0.

Ce sel bibarytique s'explique par la présence des OH phénoliques. En traitant le sel monobarytique par l'anhydride acétique, on obtient l'éther acétique par éthérification des groupements phénoliques. On fait bouillir un quart d'heure le sel barytique avec l'anhydride acétique en excès. On évapore au bain-marie à siccité. On reprend par l'alcool, qui laisse un dépôt insoluble. L'alcool évaporé donne des cristaux qu'on lave à l'éther et qu'on fait recristalliser dans l'alcool à 70°.

Le corps analysé a donné :

| | |
|---|---|
| Matière........................... | 0,4393 |
| $SO^4Ba$........................... | 0,2947 |
| Soit S............................ | 0,04047 |
| Soit 0/0.......................... | 9.21 |

La formule  exige 9,31.

$$\begin{matrix}C^9H^{12}\\C^9H^{12}\end{matrix}\left(\begin{matrix}SO^2.O\\SO^2.O\end{matrix}>Ba\right)\begin{matrix}(OC^2H^3O)O\\(OC^2H^3O)O\end{matrix}$$

Ce composé ne colore plus en bleu le perchlorure de fer, comme le sel barytique primitif. La potasse le saponifie facilement à la chaleur du bain-marie et redonne le corps primitif.

Le caractère phénolique du composé nous paraît démontré.

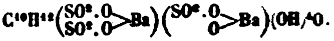
C. *Acide camphophénoltrisulfurique.* — En même temps que les deux sulfonés précédemment décrits, apparaît un troisième dérivé d'une façon constante. La quantité formée paraît augmentée, si la réaction de l'acide sulfurique sur le camphre monochloré a lieu vers 70° avec un vif courant d'air sec dans le liquide. Toutefois, nous n'avons pu obtenir plus de 5 0/0 du camphre monochloré attaqué.

Nous avons dit précédemment que le liquide de préparation tenant en solution le corps A améthylcamphophénolsulfone et le corps B, l'acide améthylcamphophénolsulfurique à l'état de sel barytique, après saturation par le carbonate de baryte, était concentré au bain-marie jusqu'à cristallisation. En reprenant par l'alcool à 70° bouillant la masse cristalline, on dissout les corps A et B et on obtient complètement insoluble le corps C également à l'état de sel barytique. On fait cristalliser ce sel dans l'eau bouillante à plusieurs reprises. Décomposé par l'acide sulfurique, il donne son acide libre sous forme d'un liquide sirupeux incristallisable présentant la plupart des propriétés du corps B. Il s'en distingue toutefois par deux caractères importants : 1° il colore en beau violet et non en bleu le perchlorure de fer ; 2° son sel barytique ne donne pas de précipité avec l'eau de baryte. Enfin l'analyse élémentaire révèle 3 atomes de soufre dans la molécule.

Nous avons obtenu dans l'analyse du sel barytique :

| | | |
|---|---|---|
| I. | Matière | 0,408 |
| | $SO^4Ba$ | 0,366 |
| | Soit S | 0,0502 |
| II. | Matière | 0,50 |
| | $SO^4Ba$ | 0,4678 |
| | Soit S | 0,06424 |
| III. | Matière | 0,3092 |
| | $SO^4Ba$ | 0,1942 |
| | Soit Ba 0/0 | 36.92 |
| IV. | Matière | 0,6559 |
| | $CO^2$ | 0,3862 |
| | $H^2O$ | 0,1450 |
| V. | Matière | 0,4370 |
| | $CO^2$ | 0,2583 |
| | $H^2O$ | 0,1002 |

Soit, en centièmes :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | Pour formule  $C^{10}H^{12}\left(\begin{matrix}SO^2.O\\SO^2.O\end{matrix}>Ba\right)\left(\begin{matrix}SO^2.O\\O\end{matrix}>Ba\right)(OH)^4O.$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C...... | 16.05 | 16.12 | » | » | » | 16.08 |
| H..... | 2.45 | 2.546 | » | » | » | 2.14 |
| S...... | » | » | 12.55 | 12.84 | » | 12.86 |
| Ba..... | » | » | » | » | 36.92 | 36.72 |

Une formule en $C^{10}H^{14}$ est encore admissible : l'hydrogène serait 2.40 0/0 et se rapprocherait davantage de l'expérience.

Jusqu'à présent nous n'avons pas déterminé le nombre des OH phénoliques, vu la petite quantité de corps dont nous avons disposé. Les quatre OH figurés dans la formule sont donc absolument hypothétiques, et nous ne savons pas non plus si cette formule doit ou non être doublée, comme pour les corps A et B.

D. *Acide camphophénolsulfurique.* — Les eaux-mères des trois corps décrits précédemment, isolées de toutes traces de cristaux, après plusieurs reprises par l'alcool et évaporation spontanée, renferment un sel barytique absolument incristallisable. Le sel barytique, décomposé par l'acide sulfurique, donne un acide sirupeux également incristallisable. Le sel barytique, comme son acide, colore fortement en bleu le perchlorure de fer. L'acide est attaqué violemment par l'anhydride acétique. Sans aucun doute, ce corps, qui est sulfoconjugué comme ses congénères, renferme des OH phénoliques. Il renferme peut-être des CO acétoniques ou quinoniques.

Ce corps D augmente d'autant plus de proportion que la chauffe du camphre monochloré avec l'acide sulfurique a été prolongée. Cinquante heures de chauffe à 80° de température en donnent une forte proportion, en même temps que la production des corps A, B et C diminue. Il se dégage beaucoup d'acide sulfureux en même temps que de l'acide chlorhydrique et du chlorure de méthyle.

En rapprochant cette attaque du camphre monochloré par l'acide sulfurique de l'attaque des benzines chlorées, sujet étudié par Istrati, il doit se former par réduction de l'acide sulfurique des groupes quinoniques.

Nous avons soumis à l'analyse élémentaire le sel barytique de ce corps D que nous avons isolé de son sirop, étendu d'un peu d'eau, puis précipité avec de l'alcool absolu. Notre précipité renfermait un peu de chlorure de baryum, tenant à la suite même des traitements. Nous en avons naturellement tenu compte.

Voici les chiffres obtenus :

| | | |
|---|---|---|
| I. | Matière | 0,236 |
| | $CO^2$ | 0,234 |
| | $H^2O$ | 0,095 |
| II. | Matière | 0,53 |
| | $SO^4Ba$ | 0,194 |
| | Ba | 0,114 |
| III. | Matière | 0,469 |
| | $SO^4Ba$ | 0,329 |
| | S | 0,0452 |

Soit, en centièmes :

| | I. | II. | III. | Pour formule $\left[\begin{matrix}C^9H^{16}\\C^9H^{16}\end{matrix}\left(\begin{matrix}SO^2.O\\SO^2.O\end{matrix}>Ba\right)\begin{matrix}O^7\\O^7\end{matrix}\right]^2SO^2$. |
|---|---|---|---|---|
| C | 26.95 | » | » | 26.76 |
| H | 4.66 | » | » | 4.00 |
| S | » | » | 9.61 | 9.91 |
| Ba | » | 16.80 | » | 16.97 |

Cette formule $\left[\begin{matrix}C^9H^{16}\\C^9H^{16}\end{matrix}\left(\begin{matrix}SO^2.O\\SO^2.O\end{matrix}>Ba\right)\begin{matrix}O^7\\O^7\end{matrix}\right]^2SO^2$, d'un caractère provisoire, peut comporter une proportion plus forte d'hydrogène, ce qui se rapprochera davantage de l'expérience.

E. *Acide camphophénolsulfurique.* — Cet acide E, parfaitement distinct des précédents, s'obtient en chauffant, au bain-marie, une demi-heure seulement, le camphre monochloré avec 6 fois son poids d'acide sulfurique. On accomplit la suite des opérations comme précédemment : on étend d'eau, on laisse déposer, on sature à chaud par le carbonate de baryte et on évapore. Le liquide sirupeux, qui renferme une forte proportion du corps D, donne à la longue des cristaux qu'on reprend à plusieurs reprises par l'alcool à 85° bouillant.

Ce corps est un sel barytique qui bleuit fortement avec le perchlorure de fer. Ce sel ne précipite pas l'eau de baryte.

Enfin l'analyse élémentaire révèle un corps en $C^{10}$.

| | | |
|---|---|---|
| I. | Matière | 0,2833 |
| | $CO^2$ | 0,3909 |
| | $H^2O$ | 0,1342 |
| II. | Matière | 0,570 |
| | $SO^4Ba$ | 0,445 |
| | S | 0,06114 |

Soit, en centièmes :

| | I. | II. | Pour formule $\begin{matrix}C^{10}H^{14}\\C^{10}H^{14}\end{matrix}\left(\begin{matrix}SO^2.O\\SO^2.O\end{matrix}>Ba\right)\begin{matrix}(OH)O\\(OH)O\end{matrix}$. |
|---|---|---|---|
| C.................. | 37.62 | » | 38.03 |
| H.................. | 5.26 | » | 4.75 |
| S.................. | » | 10.72 | 10.15 |

Le même corps en $C^9$ exigerait 35,82 de carbone et 4,31 d'H, ce qui n'est pas admissible.

Ce corps se forme en très petite proportion. Nous n'avons pu approfondir davantage ses propriétés.

En variant les conditions de cette action de l'acide sulfurique sur le camphre monochloré, il est probable qu'on pourrait engendrer peut-être d'autres composés. La formation de phénols sulfoconjugués est, dans tous les cas, la caractéristique de cette action singulière.

Nos recherches portent en ce moment sur les corps A et B, plus faciles à purifier. L'acide nitrique fumant ou ordinaire nous a donné en particulier des dérivés très importants qui nous permettront, croyons-nous, d'élucider la constitution de ces corps. Par la méthode cryoscopique, nous espérons également fixer leur poids moléculaire.

## N° 132. — Sur quelques combinaisons du camphre avec les phénols et leurs dérivés; par M. E. LÉGER.

Divers chimistes ont examiné l'action du camphre sur les phénols (1). Pour M. Buffalini, qui n'a opéré que sur le phénol ordinaire, il se formerait une combinaison qu'il n'a pas isolée cependant; pour les autres, il s'agirait de mélanges ou de dissolutions. Il résulte de mes recherches que le camphre produit avec les phénols de véritables combinaisons que leur grande instabilité, leur facile dédoublement par la chaleur, par les dissolvants ou par les alcalis, ont fait prendre pour de simples mélanges.

J'ai réussi, en effet, à isoler quelques-unes de ces combinaisons à l'état cristallisé, ce qui tranche la question en ce qui les concerne. Beaucoup d'autres, il est vrai, sont liquides et ne présentent pas de propriété susceptible d'affirmer aussi nettement leur nature de composés définis; celle-ci me paraît, néanmoins, ressortir de faits nombreux que je résume ici brièvement : 1° le camphre et les phénols s'unissent dans des rapports simples pour former les corps liquides en question, ce qui n'aurait pas lieu en cas de dissolution ; 2° ces liquides, lorsqu'ils sont solidifiés par le froid, donnent des cristallisations dont les portions formées successivement présentent toutes la même composition, les composants s'y trouvant en quantités proportionnelles à leurs poids moléculaires ; 3° l'introduction des phénols dans les solutions alcooliques de camphre diminue de près de moitié le pouvoir rotatoire de ce dernier. (De + 40°,6, à la dilution d'un demi-équivalent par litre, celui-ci tombe à + 22°,4, après addition d'α-naphtol) ; 4° les dédoublements si faciles qui ont fait hésiter sur la nature de ces liquides s'observent également pour les combinaisons cristallisées analogues.

---

(1) Buffalini, Fenal canforato (*Gaz. méd. Ital. Lomb.*, 1873). — Desesquelles, *Arch. de pharm.*, septembre 1886. — Paskris et Obermayer, *Pharmaceutische Post*, novembre 1888.

On prépare ces composés en fondant dans des ballons bouchés les quantités théoriques des deux corps à combiner. Pour l'analyse des produits, j'ai dû recourir à la méthode polarimétrique. Pour arriver à des résultats exacts, il est nécessaire de déterminer d'abord le pouvoir rotatoire du camphre, en solution alcoolique, en présence des phénols employés en quantités proportionnelles à celles que l'on suppose exister dans les combinaisons à examiner. Ce sont ces pouvoirs rotatoires, variables avec chaque phénol, qui ont servi de base aux calculs. Si on prend, en effet, pour chaque dosage, une quantité de combinaison suffisante pour que le liquide alcoolique observé renferme une quantité de camphre voisine de celle qui existait dans la solution ayant servi à déterminer le pouvoir rotatoire, on obtient des résultats très satisfaisants. C'est ce que j'ai pu contater en dosant le camphre dans des mélanges de composition connue. Voici, par exemple, les résultats obtenus avec le β-naphtol :

| Camphre existant dans les mélanges. | Camphre dosé. |
|---|---|
| 62.00 % | 61.50 % |
| 63.76 | 64.09 |
| 64.70 | 64.04 |
| 67.00 | 67.20 |

J'ai préparé les combinaisons suivantes :

Le *phénol monocamphré* $C^{12}H^6O^2.C^{20}H^{16}O^2$ est un liquide incolore, ne cristallisant que vers — 23° dans le chlorure de méthyle bouillant. Densité à 0° = 1,0205. Pouvoir rotatoire $\alpha_D = 20°$. Une faible quantité d'eau le décompose partiellement, celle-ci s'empare d'une partie du phénol, tandis que le camphre mis en liberté reste en solution dans la combinaison camphrée non décomposée. Le liquide devenu plus léger que l'eau se rassemble à la surface. Un grand excès d'eau en sépare du camphre en cristaux. Par cristallisation fractionnée, on sépare des produits contenant 61.62, 61.54, 60.97, 60.56 0/0 de camphre, la théorie exige 61.78.

Le *phénol hémicamphré* $2C^{12}H^6O^2$ $C^{20}H^{16}O^2$ est liquide et incolore, il ne se solidifie pas à — 50°. Sa densité à 0° est 1,040. Pouvoir rotatoire : $\alpha_D = +10°,5$. Il se combine à un équivalent de camphre pour donner le phénol monocamphré ; mais si on lui ajoute l'équivalent de phénol, celui-ci ne fait que s'y dissoudre, et le liquide, refroidi à — 25°, se sépare nettement en phénol hémicamphré et phénol. Dans une expérience, j'ai obtenu des fractions contenant 42.95 (liquide non solidifiable), 40.68 (solidifiable vers — 25°), 28.35 (solidifiable à 0°) 0/0 de camphre. Le phénol hémicamphré contient 44.7 0/0 de camphre. Ces faits nous prouvent, en outre, l'existence du phénol hémicamphré comme combinaison définie.

La *résorcine monocamphrée* $C^{12}H^6O^4.C^{20}H^{16}O^2$ cristallise en larges tables rectangulaires. Elle est hygroscopique ; une petite quantité d'eau la change en un liquide sirupeux incolore ; un grand excès la décompose avec précipitation de camphre. Elle fond vers + 29°, mais peut rester longtemps surfondue à + 15°. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool à 95° et à la dilution d'un demi-équivalent par litre est $\alpha_D = +22°,5$. Cristallisée par fusion, elle a fourni des fractions contenant 57.37, 57.17, 57.47, 56.58, 56.88 0/0 de camphre ; théorie : 58.01.

La *résorcine bicamphrée* $C^{12}H^6O^4.2C^{20}H^{16}O^2$ est un liquide sirupeux incolore, donnant vers 0° de gros cristaux hexagonaux. Densité à $+15° = 1,0366$. Pouvoir rotatoire : $\alpha_D = 25°,9$. L'eau agit sur elle comme sur la résorcine monocamphrée ; cristallisée par congélation, elle a fourni des fractions contenant 73.8, 74.1, 74.2, 74, 73.8 0/0 de camphre ; théorie : 73.4.

L'*α-naphtol camphré* $C^{20}H^8O^2.C^{20}H^{16}O^2$ est liquide, sirupeux, légèrement coloré, non solidifiable à 16°. Il n'est pas décomposé sensiblement par l'eau. Densité à $0° = 1,0327$. Pouvoir rotatoire : $\alpha_D = +10°,5$. Ce liquide peut dissoudre du camphre ou du naphtol ; mais ces deux corps n'étant plus à l'état de combinaison peuvent se déposer par un refroidissement convenable à — 16° pour ne laisser subsister que le composé à équivalents égaux. Les cristaux de naphtol ainsi obtenus sont des prismes courts appartenant, d'après M. Wyrouboff, qui a bien voulu les examiner, à la symétrie orthorhombique (1). Ceci est contraire aux résultats publiés par M. Groth (2), qui considère l'α-naphtol comme clinorhombique.

Le *β-naphtol camphré* $3C^{20}H^8O^2.5C^{20}H^{16}O^2$, dont la composition ne correspond pas à celle de l'α-naphtol camphré, lui ressemble beaucoup. Densité à 0° = 1,0396. Pouvoir rotatoire : $\alpha_D = +22°,5$. Il peut dissoudre du naphtol β, lequel se dépose sous forme de cristaux aplatis d'assez grande dimension (1).

L'*acide salicylique camphré* $C^{14}H^6O^6.2C^{20}H^{16}O^2$ forme une masse blanche, ayant l'aspect et le toucher du savon. Au microscope, cette masse, parfaitement homogène, est composée d'aiguilles longues et minces souvent recourbées en boucles. Ce composé fond vers + 60°. L'eau, même bouillante, ne le décompose que partiellement. Bien plus, le camphre peut enlever l'acide salicylique à sa solution aqueuse bouillante et la combinaison formée se réunit au fond du vase en un liquide incolore. Pouvoir rotatoire dans l'alcool à 95°, dilution 1/4 d'équivalent par litre : $\alpha_D = +27°,3$.

Le *salol camphré*, bien que je n'aie pu déterminer exactement sa composition, me paraît exister comme combinaison. Cela me paraît résulter de ce fait que le pouvoir rotatoire du camphre dans l'acétone est notablement abaissé par la présence du salol. (De + 49°,1, il tombe à + 42°,7.) On l'obtient en fondant équivalents égaux des deux corps. On a ainsi un liquide incolore, ne se solidifiant que vers + 7°. Le salol peut cristalliser dans le salol camphré en cristaux volumineux dont le développement est souvent irrégulier, mais qui dérivent d'un prisme orthorhombique. C'est ce qui résulte des mesures effectuées par M. Wyrouboff, qui m'a remis à ce sujet la note suivante :

La symétrie des cristaux est orthorhombique et la forme primitive dérive d'un prisme de 91°50′ avec le rapport des axes

$$0,9631 : 1 : 0,6971.$$

Les faces observées sont : $h^1$ (100), $g^1$ (010), $b^{1/2}$ (111), $a^3$ (211).

La face $g^1$ est toujours la plus développée et donne aux cristaux l'apparence de tables plus ou moins épaisses $b^{1/2}\,b^{1/2}$ (sur $a^1$) = 121° ; $a^3\,a^3$ (sur $a^1$) = 148°24′ ; $b^{1/2}\,h^1$ = 120°34′ ; $a^3\,h^1$ = 105°44′.

---

(1) Wyrouboff, Sur la forme cristalline des deux naphtols (*Bull. Soc. min.*, 1890, t. **13**.

(2) Groth, *Pogg. Ann.*, 1870, t. **66**, p. 38, et *Lieb. Ann. d. Ch. u. P.*, 1874, t. **152**, p. 228.

### N° 133. — Sur une réaction très sensible de l'acide tartrique;

### par M. Ed. MOHLER.

Lorsqu'on projette quelques cristaux d'acide tartrique dans une solution sulfurique à 66° B, contenant 1 0/0 de résorcine, et que l'on chauffe, il se développe, vers 125°, une belle coloration rouge violacé. En continuant à élever graduellement la température, la couleur fonce de plus en plus et se détruit entièrement; à 190°, le produit est complètement charbonné.

Si l'on ajoute de l'eau à la solution sulfurique, la couleur se détruit; elle se conserve au contraire indéfiniment dans la liqueur sulfurique, qui ne peut être diluée qu'au moyen d'acide acétique, ou par addition d'acide sulfurique.

Il nous a été impossible d'isoler cette matière colorante; nous avons essayé successivement l'action dissolvante de l'éther, de l'alcool amylique, de l'acétone, du chloroforme et de la benzine; elle est absolument insoluble dans tous ces véhicules.

Nous avons voulu nous rendre compte de la nature du produit formé en opérant sur une certaine quantité d'acide tartrique et de résorcine, mais dans ces conditions la plus grande partie de l'acide tartrique se charbonne avant d'entrer en combinaison avec la résorcine, et le liquide entier se colore en noir.

Pensant que l'action de l'acide sulfurique devait être une action déshydratante avec formation de tartréine, nous avons essayé du chlorure de zinc; le résultat a été complètement négatif; il n'y a eu aucune formation de matière colorante.

Quoi qu'il en soit, cette action de la résorcine sur l'acide tartrique, en présence d'acide sulfurique, est excessivement sensible et permet de reconnaître encore un centième de milligramme d'acide tartrique. Il suffit pour cela d'évaporer à sec, dans une petite capsule de porcelaine, la liqueur dans laquelle on cherche à caractériser la présence de l'acide tartrique, d'arroser le résidu avec environ 1 centimètre cube du réactif sulforésorcinique, et de chauffer graduellement de façon à atteindre la température de 125 à 130°.

A ce moment, on voit se produire dans le fond de la capsule d'abord des stries rougeâtres, puis le liquide sulfurique se colore en entier.

Il vaut mieux, quand on n'a affaire qu'à de très petites quantités d'acide tartrique, ne pas agiter le liquide contenu dans la capsule pendant que l'on chauffe; la réaction est ainsi plus nette et plus facile à saisir.

Le réactif se prépare en dissolvant simplement à froid 1 gramme de résorcine dans 100 grammes d'acide sulfurique pur à 66° B.

La résorcine en solution sulfurique n'a aucune action sur les acides succinique, malique, citrique et benzoïque, et permet ainsi de reconnaître l'acide tartrique mélangé avec ceux-ci.

La réaction réussit également bien, directement, en présence des combinaisons minérales de l'acide tartrique ou de son mélange avec des produits minéraux; la seule précaution à prendre est de s'assurer de l'absence des nitrates et des nitrites qui, avec la résorcine, donnent une coloration bleue intense qui masque la réaction.

En présence de produits organiques se charbonnant par l'acide sulfurique, tels que les sucres, les gommes, les matières extractives, il faut se débarrasser de la majeure partie de la matière organique, soit en précipitant l'acide tartrique à l'état de tartrate de plomb, ou en se servant d'un dissolvant approprié. L'acide tartrique restant est débarrassé des dernières traces de matière organique par l'action de l'acide nitrique, dont il faut avoir soin de chasser les dernières parties. Nous nous sommes assuré qu'après le traitement nitrique l'acide tartrique donnait encore la coloration rouge avec le réactif sulforésorcinique.

D'autres phénols, tels que la phloroglucine et le pyrogallol, employés en liqueur sulfurique, donnent également une réaction colorée avec l'acide tartrique. Le premier développe une coloration rouge analogue à celle que donne la résorcine, le second produit une belle couleur violette.

Ces phénols sont également sans action sur les acides malique, succinique, citrique et benzoïque; mais nous leur préférons la résorcine, dont la solution sulfurique a l'avantage de se conserver longtemps.

(Travail fait au laboratoire municipal de Paris.)

# ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Recherches stéréochimiques** (I); **J. LOSCHMIDT** [*Mon. f. Ch.*, t. **11**, p. 28-33]. — L'auteur propose de représenter les atomes de carbone des composés organiques par des tétraèdres réguliers dont les valences seraient orientées suivant les lignes qui joignent le centre aux sommets, les atomes d'hydrogène étant fixés à ces sommets (*fig.* 1).

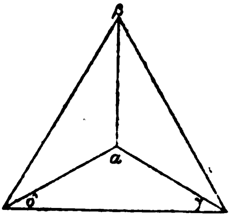


Fig. 1.

Les composés à chaine longue $C^nH^{2n+2}$ sont alors représentés par le schéma (*fig.* 2) qui s'explique de lui-même :

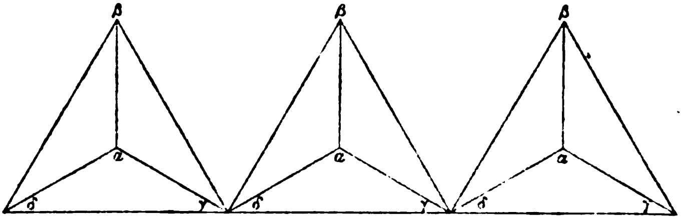


Fig. 2.

L'acétylène devient une double pyramide formée par la juxtaposition de deux tétraèdres par la face αγδ, les atomes d'hydrogène occupant les sommets β (*fig.* 3).

Si l'on passe de l'acétylène à la benzine par triplication de la molécule, les deux faces αγδ s'écartent l'une de l'autre en restant accolées par une arête γδ; en même temps, les atomes d'hydrogène quittent les sommets β pour se placer aux sommets α ; les sommets β présentent donc une affinité libre (*fig.* 4).

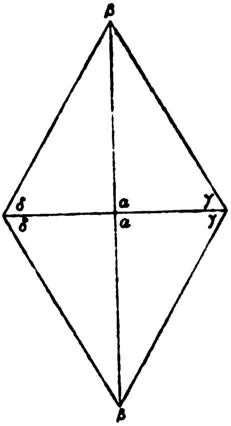


Fig. 3.

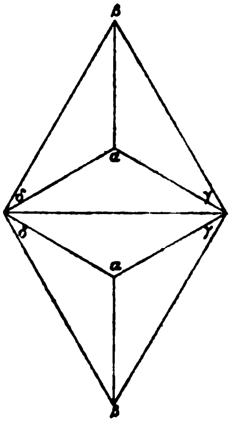


Fig. 4.

Trois molécules peuvent alors s'unir par ces sommets β comme

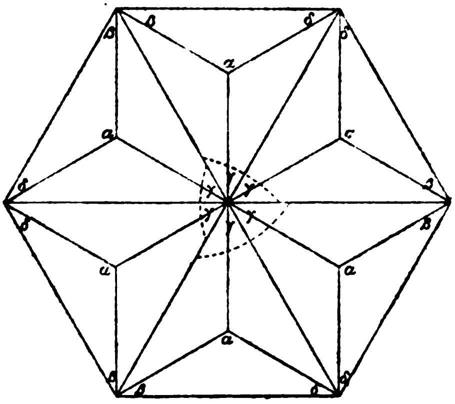


Fig. 5.

l'indique la figure 5 ; les atomes de carbone situés au centre des tétraèdres forment un hexagone régulier. AD. F.

**Détermination du poids moléculaire des hydrates de carbone (II); H. BROWN et H. MORRIS** (*Chem. Soc.*, t. LV p. 462). — Les auteurs ont appliqué pour cette détermination la méthode de Raoult. Voici les résultats qu'ils ont obtenus : *Galactose* $C^6H^{12}O^6 = 180$.

*Inuline.* — La formule attribuée à l'inuline est $(C^6H^{10}O^5)^n$ ; Kiliani lui a assigné la formule $(C^6H^{10}O^5)^6$, $H^2O$. Par la méthode de Raoult on trouve un poids moléculaire double de celui qui correspond à la formule de Kiliani.

Les auteurs rapprochent la composition de l'inuline de celle de l'amylodextrine et assignent à ces deux corps les formules suivantes :

$$\underset{\text{Inuline.}}{\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^{22}O^{11})^2\\(C^{12}H^{20}O^{10})^4\end{matrix}\right.}\qquad\qquad\underset{\text{Amylodextrine.}}{\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^{22}O^{11})\\(C^{12}H^{20}O^{10})^6\end{matrix}\right.}$$

$$\text{maltodextrine}\left\{\begin{matrix}C^{12}H^{22}O^{11}\\(C^{12}H^{20}O^{10})^2\end{matrix}\right. = 990.$$

*Amidon.* — Il est impossible d'appliquer la méthode de Raoult à l'amidon. Un essai tenté par les auteurs sur l'amidon soluble leur a donné un poids moléculaire très approximatif (20000 à 30000).

Dans le but d'arriver à évaluer le poids moléculaire de l'amidon, les auteurs ont déterminé le poids moléculaire de la dextrine produite par son dédoublement.

La diastase agit sur l'amidon en donnant :

$$5C^{12}H^{20}O^{10} + 4H^2O = C^{12}H^{20}O^{10} + 4(C^{12}H^{22}O^{11}).$$

Si on admet, comme le font les auteurs, que la diastase dédouble la molécule de l'amidon, il en résulte que le poids moléculaire de la dextrine produite sera le cinquième du poids moléculaire de l'amidon.

Le poids moléculaire de la dextrine produite dans les conditions ci-dessus a été trouvé égal en moyenne à 6221, ce qui correspond sensiblement à $20\ (C^{12}H^{20}O^{10}) = 6{,}480$. La formule de l'amidon soluble serait donc représentée par $100\ (C^{12}H^{20}O^{10}) = 32400$.

Les auteurs ont cherché quelle était la variation que présentaient les différentes dextrines obtenues par une action plus ou moins complète de la diastase, de manière à voir si ces différentes dextrines étaient des polymères.

Ils ont trouvé, par la méthode de Raoult, le même poids moléculaire pour ces diverses dextrines. X. R.

**Sur quelques cas de métamérie dans les dérivés de la benzine ; A. HAND** (*Lieb. Ann. Ch.*; t. **256**, p. 264). L'auteur, il y a quelques années, a reconnu que le soi-disant quatrième bromophénol annoncé par M. Fittica n'est autre que du p.-bromophénol impur. Il maintient cette assertion contre les objections qu'avait soulevées M. Fittica. Quand à la *seconde* bromobenzine de ce dernier, l'auteur pense qu'elle est un mélange de bromure d'éthyle et de benzine, conclusion que M. Fittica vient de relever (*Ber.*, t. **22**, p. 1398). ED.. W.

**Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets** (VI); **étude de divers corps appartenant à la série grasse; J.-L. SORET** et **Ch. RILLIET** (*Bibl. univ. d. sc. phys et nat.*, 3ᵉ série, t. **23**, p. 5-269). — Les mémoires précédents de l'un des auteurs sur le même sujet ont été publiés (*Ibid.*; 2ᵉ série, t. **61**, p. 322; t. **63**, p. 89; 3ᵉ série, t. **4**, p. 261; t. **9**, p. 513; t. **10**, p. 429). Nous sommes forcé d'y renvoyer pour les détails de la méthode ayant permis de relever photographiquement la partie ultra-violette des spectres d'absorption; des travaux du même ordre, en général concordant avec ceux de MM. Soret et Rilliet, ont été faits par MM. Hartley et Huntington (*Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1879).

Dans le présent mémoire, on a d'abord étudié les alcools $C^nH^{2n+2}O$, jusqu'à l'alcool amylique inclusivement. Ils présentent en général une grande transparence; il est probable que les échantillons qui font exception contiennent des impuretés. La rectification et surtout la dessiccation complète amènent une décomposition ou une oxydation des alcools qui diminue souvent leur transparence. Il est à peu près certain que les alcools étudiés n'étaient pas d'une pureté absolue, et que par conséquent la limite de leur transparence pourrait encore être reculée. Il serait prématuré d'affirmer qu'il y a une différence notable de transparence entre les divers alcools supposés complètement purs.

L'aldéhyde éthylique et les acétones se montreut d'une transparence relativement très faible; cette absorption très énergique est due sans doute au groupe CO. L'acétal qui ne le renferme pas est très transparent.

Les éthers simples dont on s'occupe ensuite offrent en général la même transparence lorsqu'on y fait changer seulement le radical alcoylique. Au contraire, la transparence varie notablement avec le radical électro-négatif, les chlorures sont beaucoup plus transparents que les iodures correspondants. D'autre part la substitution d'un métal alcalin à un radical alcoylique augmente la transparence. En général les spectres de tous ces éthers se terminent brusquement dans la partie la plus réfrangible.

Les acides gras, leurs sels et leurs éthers, très difficiles à obtenir à l'état de pureté parfaite, n'ont pas fourni de résultats nets.

Les auteurs s'occupent ensuite des éthers azotiques et azoteux et comparent leur absorption avec celle exercée par les azotates et azotites; ils observent une grande différence d'absorption.

Enfin, ils ont fait quelques essais sur l'action absorbante des vapeurs de diverses substances organiques. L. B.

**Sur la soi-disant cyanacétone; A. HANTZSCH** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1472). — La cyanacétone a été obtenue par Glutz [*Journ. f. prakt. Ch.* (1), t. **29**] dans l'action du cyanure de potassium en solution alcoolique sur l'acétone monochlorée; il la décrit comme fondant à 166°. Plus tard, Mathews et Hodgkinson (*Bull.*, t. **29**, p. 156), en opérant en solution alcoolique, ont obtenu un liquide bouillant à 125°, qu'ils ont considéré comme la cyanacétone. Ils ont remarqué qu'en solution aqueuse le produit formé se polymérisait en donnant le produit de Glutz.

L'auteur a refait la cyanacétone de Glutz et a constaté qu'elle avait une composition différente de celle qui lui avait été attribuée. Sa formule est $C^{10}H^{13}AzO^{2}$. La polymérisation de la cyanacétone se fait suivant l'équation :

$$3(CH^{3}\text{-}CO\text{-}CH^{2}\text{-}CAz) + H^{2}O = CH^{3}\text{-}COOH + C^{10}H^{13}Az^{3}O^{2}.$$

Le produit de polymérisation fond à 176° et non pas à 166°. Ce corps ne se dédouble pas en acide carbonique et acétone. Les acides et les alcalis le transforment aisément. L'acide sulfurique étendu le transforme en une substance fondant à 65°. L. BV.

**Sur les produits de la distillation des citrates; C. A. BISCHOFF et A. HAUSDÖRFER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1915). — Lorsqu'on distille un mélange de citrate de sodium et de chaux vive, en présence de limaille de fer, dans une cornue de cuivre, il passe une huile qui, après rectification, distille entre 58 et 60°, et dont les différentes portions analysées correspondent aux composés suivants :

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | $C^{3}H^{6}O$ | point d'ébullition............. | 58-60° |
| II. | $C^{6}H^{10}O$ | — ............. | 90° |
| III. | $C^{10}H^{16}O$ | — ............. | 120° |
| IV. | ? | — ............. | 207-212° |
| V. | $C^{7}H^{10}O$ | — ............. | 210° |

Un essai de distillation fait avec 6k,500 de citrate de sodium a donné 720 grammes de produits distillés aqueux et 600 grammes de produits huileux.

Cette dernière fraction a seule été étudiée jusqu'ici. Le produit bouillant le plus bas fournit avec la phénylhydrazine la phénylhydrazone de la propylaldéhyde $CH^3.CH^2.HC{=}Az^2H.C^6H^5$, qui a été identifiée avec le produit déjà décrit par Fischer et Laycock, et dont le point d'ébullition est à 173-175°, sous 50 millimètres de pression.

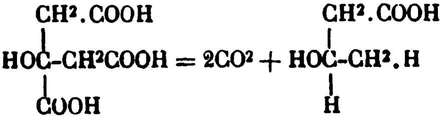
Les portions de l'huile passant à la distillation à une température plus élevée présentent les réactions caractéristiques des homologues du furfurane ; le bois de sapin, humecté d'acide chlorhydrique concentré, est coloré par leurs vapeurs en vert.

Une fraction spécialement purifiée, bouillant à 200°, a donné à l'analyse des résultats correspondant à la formule $C^{13}H^{16}O$ du *triallylfurfurane* $(C^3H^5)^3C^4HO$.

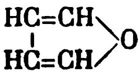
Il est probable que la fraction III dont il a été question dans le premier essai est du *dipropylfurfurane*, car la formule $C^{10}H^{16}O$ développée peut donner $(C^3H^7)^2C^4H^2O$.

La décomposition de l'acide citrique par la distillation est donc analogue à celle qui a été observée par Fischer et Laycock dans la distillation du sucre.

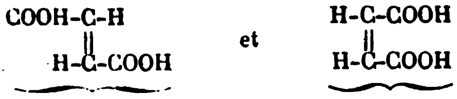
Il est probable que l'acide citrique subit la transformation exprimée par le schéma suivant :



$$\begin{matrix} CH^2.COOH \\ | \\ HOC{-}CH^2COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = 2CO^2 + \begin{matrix} CH^2.COOH \\ | \\ HOC{-}CH^2.H \\ | \\ H \end{matrix}$$

le furfurane  $\left.\begin{matrix} HC{=}CH \\ | \\ HC{=}CH \end{matrix}\right> O$ se formant au moyen de ce produit intermédiaire par élimination de 2 molécules d'eau. F. R.

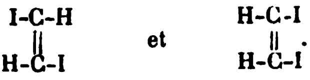
**Synthèse de l'acide fumarique ; E. KEISER** (*American chem. journ.*, t. **12**, p. 99). — Les acides fumarique et maléique ayant, suivant van't Hoff, la constitution suivante :



$$\underbrace{\begin{matrix} COOH{-}C{-}H \\ \| \\ H{-}C{-}COOH \end{matrix}}_{} \quad \text{et} \quad \underbrace{\begin{matrix} H{-}C{-}COOH \\ \| \\ H{-}C{-}COOH \end{matrix}}_{}$$

Acide fumarique. Acide maléique.

l'auteur a cherché à les préparer synthétiquement en partant des iodures d'acétylène



$$\begin{matrix} I{-}C{-}H \\ \| \\ H{-}C{-}I \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} H{-}C{-}I \\ \| \\ H{-}C{-}I \end{matrix}$$

Le premier de ces iodures, qui est solide, a été préparé. On l'a fait bouillir pendant trente-six heures au réfrigérant ascendant avec de l'alcool et du cyanure de potassium (2 mol.). On a ensuite ajouté de la potasse caustique et on a continué l'ébullition pendant deux heures. Par refroidissement il s'est séparé des cristaux de fumarate de potassium. On les a caractérisés en les transformant en fumarate d'argent. En 1882, Sapanejeff avait obtenu, par l'action du cyanure de potassium sur le bromure d'acétylène, un acide ayant la formule $C^4H^6O^5$. Il est probable qu'il s'était formé d'abord de l'acide maléique ou de l'acide fumarique, qui, par l'action prolongée de l'alcali bouillant, avait donné de l'acide maléique inactif ($C^4H^4O^4 + H^2O = C^4H^6O^5$). L'auteur se propose de poursuivre ce travail.

X. R.

**Acide dioxymaléique; W. HENDRIXSON** (*American chem. journ.*, t. **12**, p. 325). — Les acides oxymaléique et dioxymaléique ont été décrits par Bourgoin, qui les a obtenus en traitant les dérivés bromés de l'acide maléique par l'oxyde d'argent. En 1886, ce travail a été repris par Scherks, qui a réfuté les assertions de Bourgoin. L'auteur, reprenant cette question, a préparé d'abord de l'acide dibromomaléique en oxydant l'acide mucobromique par l'acide nitrique fumant et froid. L'acide dibromomaléique obtenu a été transformé en sel d'argent, et celui-ci, suivant les indications de Bourgoin, chauffé en tubes scellés à 150° avec de l'eau, s'est dédoublé en acides acétique et carbonique

$$Ag^2C^4Br^2O^4 + 2H^2O = 2AgBr + 2CO^2 + C^2H^4O^2.$$

On n'obtiendrait donc pas l'acide dioxymaléique décrit par Bourgoin.

X. R.

**Dérivés de l'acide furfuracrylique; H. GIBSON et C. KAHNWEILER** (*American chem. journ.*, t. **12**, p. 314). — Les auteurs préparent l'acide furfuracrylique de la manière suivante : on chauffe 2 parties de furfurol avec 3 parties d'acétate de sodium fondu et 3 parties d'anhydride acétique, à 160-170°, pendant dix heures, au réfrigérant ascendant. On traite par une solution de carbonate de sodium diluée pour extraire l'acide; on précipite celui-ci par addition d'acide chlorhydrique et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

*Éther méthylfurfuracrylique* $C^7H^5O^3.CH^3$. — S'obtient en faisant réagir un excès d'iodure de méthyle sur le furfuracrylate d'argent. Il distille à 227-228° sans décomposition apparente. Il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne et possède une odeur caractéristique et agréable.

*Furfuracrylamide* $C^7H^5O^2AzH^2$. — S'obtient en chauffant à 100°, en tube scellé, l'éther méthylfurfuracrylique avec une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque. Elle se dissout difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude et cristallise en écailles perlées, fondant à 168-169°.

*Acide bromofurfurdibromopropionique* $C^7H^5Br^3O^3$. — On met l'acide furfuracrylique en suspension dans 10 fois son poids de $CS^2$, puis on ajoute du brome sec (2 moléc.). Il se dégage BrH et la liqueur devient rouge foncé et limpide. On termine l'action à une douce température et on obtient finalement un dépôt cristallin d'acide bromofurfurdibromopropionique. Cet acide cristallise en petits prismes obliques, difficilement solubles dans la benzine et le sulfure de carbone froids, plus facilement dans ces mêmes dissolvants chauds. Il se décompose quand on le chauffe et dégage HBr.

Les auteurs ont étudié l'action de l'eau sur cet acide. Quand on met ce dernier en suspension dans l'eau, il se dégage $CO^2$ et l'acide cristallisé se convertit en une huile incolore, qui n'est autre que du bromofurfurbrométhylène

$$C^7H^5Br^3O^3 = C^6H^4Br^2O + CO^2 + BrH.$$

Il se produit aussi dans cette réaction un peu d'acide bromofurfuracrylique.

La potasse alcoolique, agissant sur le bromofurfurbrométhylène, fournit le dérivé acétylénique correspondant. Ce dernier est un produit huileux, qui donne avec la solution ammoniacale de cuivre un composé de couleur jaune verdâtre $(C^6H^2BrO)^2Cu^2$ qui fait violemment explosion quand on le soumet à l'action de la chaleur ou de l'acide nitrique fumant.

Pour préparer le dibromodifurfurdiacétylène

$$C^4H^2BrO-C\equiv C-C\equiv C\equiv C^4H^2BrO$$

on a pris le composé cuivrique qu'on a traité en solution aqueuse par du ferricyanure de potassium (1 mol.). C'est un composé se présentant sous forme de petites plaques irisées, fondant à 126°, facilement soluble dans l'alcool chaud, dans l'éther, le chloroforme, la benzine et la ligroïne, se dissolvant difficilement dans l'alcool froid.

*Acide bromofurfuracrylique* $C^7H^5BrO^3$. — S'obtient en faisant agir la poudre de zinc sur une solution alcoolique d'acide bromofurfurdibromopropionique. Il cristallise en longs prismes déliés, difficilement solubles dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude. Il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine chaude, le chloroforme chaud ; il est difficilement soluble dans la benzine ou le chloroforme froids et presque insoluble dans la ligroïne. Il fond à 176-177°.

*Bromofurfuracrylate de barynm* $Ba(C^7H^4BrO^3)^2H^2O$. — Difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude.

*Bromofurfuracrylate de calcium* $Ca(C^7H^4BrO^3)^23H^2O$. — Cristallise en plaques difficilement solubles dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude.

*Bromofuracrylate de sodium* $NaC^7H^4BrO^3$. — Facilement soluble dans l'eau froide.

*Bromofurfurfuracrylate d'argent* $AgC^7H^4BrO^3$ — Précipité amorphe, insoluble dans l'eau.

*Bromofuracrylate d'éthyle* $C^7H^4BrO^3.C^2H^5$. — On chauffe au bain-marie, pendant trois heures, une solution de l'acide (5 p.) avec de l'alcool absolu (6,5 p.) et de l'acide sulfurique concentré (3 p.). L'éther distille à 151-152° sous une pression de 14 millimètres, et se solidifie par refroidissement. Il cristallise dans l'éther ou dans la ligroïne en larges prismes plats, fondant à 42° ; il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, la ligroïne, et possède une faible odeur aromatique.

*Acide bromofurfurbromacrylique* $C^7H^4Br^2O^3$. — On chauffe l'acide bromofurfurdibromopropionique dans une capsule plongée dans un bain d'acide sulfurique, maintenu à 130°. Quand il ne se forme plus de BrH, on reprend par l'ammoniaque diluée, on décolore par le noir animal et, en concentrant la solution, on obtient des aiguilles de bromofurfurbromacrylate d'ammonium.

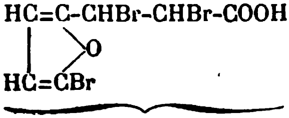
L'acide est presque insoluble dans l'eau chaude ; il se dissout facilement dans l'éther ou l'alcool. Il fond à 178-179°.

*Bromofurfurbromacrylate de baryum* $Ba(C^7H^3Br^2O^3)^22H^2O$. — Très difficilement soluble dans l'eau chaude ; cristallise en écailles nacrées.

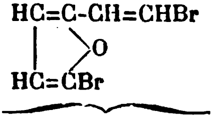
*Bromofurfurbromacrylate d'argent.* — Poudre amorphe très difficilement soluble dans l'eau chaude.

*Bromofurfurbromacrylate de potassium* $KC^7H^3Br^2O^3$. — Cristallise en aiguilles difficilement solubles dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude.

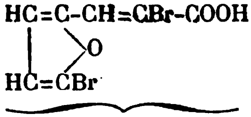
*Bromofurfurbromacrylate d'éthyle.* — Préparé en chauffant pendant trois heures au bain-marie 4 parties acide, 40 parties alcool absolu, 3 parties acide sulfurique concentré. Il cristallise en aiguilles radiées, fondant à 55-56°, se dissolvant facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, la ligroïne et le sulfure de carbone. En raison des analogies que présentent les dérivés de l'acide furfuracrylique avec les dérivés des acides pyromucique et cinnamique, les auteurs leur attribuent les formules de constitution suivantes :



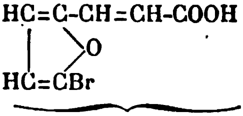
Acide bromofurfurdibromopropionique.



Bromofurfurbrométhylène.



Acide bromofurfurbromacrylique.



Bromofurfuracrylique.

X. R.

**Aldéhydes para- et métapropioniques; W. ORNDORFF** (*American Chem. Journ.*, t. 12, p. 352). — L'auteur a préparé ces aldéhydes dans le but de chercher à en obtenir ensuite des produits de substitution.

*Aldéhyde parapropionique.* — On fait passer quelques bulles de gaz acide chlorhydrique dans de l'aldéhyde propionique, refroidie par un mélange de glace et de sel. La transformation est rapide et il se forme ainsi une petite quantité d'aldéhyde métapropionique. On laisse reposer dans le mélange réfrigérant pendant deux à trois heures, puis on filtre pour séparer l'aldéhyde métapropionique. La plus grande partie du liquide distille à 160-170°. L'aldéhyde parapropionique bout à 85-86° sous une pression de 50 millimètres. C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, ayant l'odeur de la paraldéhyde ordinaire, se solidifiant quand on le refroidit à — 20°, se décomposant quand on le chauffe avec les acide sulfurique ou chlorhydrique et fournissant alors de l'aldéhyde propionique, ainsi qu'une petite quantité de substance goudronneuse.

*Aldéhyde métapropionique.* — On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans l'aldéhyde propionique refroidie à — 20°. On recueille par filtration les cristaux. L'aldéhyde métapropionique est une substance solide, cristalline, ressemblant beaucoup à la métaldéhyde ordinaire. Elle est soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, légèrement soluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable, insoluble dans l'eau. Quand on la chauffe dans un bain de paraffine, elle fond à 180° et se sublime légèrement. Chauffée avec de l'acide sulfurique, elle se convertit rapidement en aldéhyde propionique ordinaire.

L'auteur n'a pas pu obtenir directement des dérivés des aldéhydes para- et métapropioniques. Les produits isolés étaient identiques à ceux qu'on obtient en partant de l'aldéhyde propionique ordinaire. X. R.

**Sur le sulfoxyde de diparatolyle ; H. C. PARKER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1844). — L'auteur a préparé le *sulfoxyde de di-p.-tolyle* $(C^6H^4CH^3)^2SO$ d'après la méthode de Colby et Mac Longhlin, en traitant une solution de chlorure de thionyle dans le toluène par le chlorure d'aluminium :

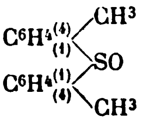
$$2C^6H^5CH^3 + SOCl^2 = (C^6H^4.CH^3)^2SO + 2HCl.$$

On ajoute peu à peu à un mélange de 50 grammes de toluène et 16 grammes de chlorure de thionyle, maintenu au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 31 grammes de chlorure d'aluminium ; la réaction commence immédiatement, et pour maintenir le produit en solution, il est nécessaire d'ajouter encore 25 grammes de toluène.

On chauffe deux heures au bain-marie, on coule dans l'eau, on sépare l'huile formée et, après l'avoir lavée avec une lessive de soude, on filtre et on sèche. On chasse le toluène par distillation avec la vapeur d'eau, et le résidu cristallise, après purification, en longs cristaux blancs fusibles à 92°.

Ce composé est facilement soluble dans la benzine, l'alcool, etc. Il fournit par réduction le *sulfure de p.-ditolyle*, fusible à 56°, et par oxydation, la *sulfone* de *di-p.-tolyle*, fusible à 158°. Un excès d'oxydant le transforme en acide p.-sulfobenzidedicarbonique déjà décrit.

Il résulte de ces recherches que le sulfoxyde de di-p.-tolyle doit être représenté par la formule



F. R.

**Changements isomériques dans les séries phénoliques** (III); **A. LING** (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 583). — L'auteur a déjà montré que lorsqu'on chauffe à 100° avec du brome et de l'eau le dibromorthonitrophénol, il se produit du bromanile et du mono- et du dibromoparanitrophénol, et il a cherché à obtenir des changements isomériques analogues.

*Action du brome sur l'orthochloroparabromorthonitrophénol.* — On chauffe au bain-marie, pendant neuf heures, dans un vase fermé, 10 grammes du dérivé phénolique avec 40 centimètres cubes d'eau et 6 grammes de brome. En traitant par le carbonate de potassium et purifiant les sels obtenus par cristallisation, on a obtenu les dérivés potassiques de l'orthochlorodinitrophénol (point de fus. 105-107°) et de l'orthochlororthobromoparanitrophénol (point de fus. 120-130°).

*Action du chlore sur le dichlororthonitrophénol.* — Il ne s'est produit aucun changement isomérique; le phénol est resté inaltéré.

*Nitration de l'orthochloroparabromophénol.* — Le dérivé phénolique, dissous dans l'acide acétique cristallisable, a été chauffé avec un léger excès d'acide nitrique. L'auteur a isolé du produit de la réaction du chlorobromoparanitrophénol (point de fus. 137°), de l'orthochloroparabromorthonitrophénol (point de fus. 114°) et de l'orthochlorodinitrophénol (point de fus. 110°).

*Nitration du parachlororthobromorthonitrophénol.* — L'auteur a obtenu le parachlorodinitrophénol (point de fus. 78-79°).

*Nitration du parabromorthochlororthonitrophénol.* — Il se produit l'orthochlororthoparadinitrophénol (point de fus. 110°).

On voit donc, en résumé, que les dérivés bromés de l'orthonitrophénol ont des tendances à se convertir en dérivés du paranitrophénol, quand on les chauffe en présence du brome et de l'eau.

X. R.

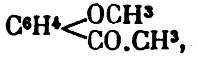
**Synthèse de MM. Friedel et Crafts appliquée aux éthers des phénols; L. GATTERMANN, R. EHRHARDT** et **H. MAISCH** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1199). — Dans un mémoire antérieur, les auteurs ont attiré l'attention sur une marche anormale de la réaction de Friedel et Crafts lorsqu'on fait réagir les chlorures d'acétyle ou de propionyle sur l'anisol ou le phénéthol en présence de chlorure d'aluminium, et ils ont montré que les chlorures acides simples réagissent aussi d'une manière normale avec les éthers phénoliques, en présence de chlorure d'aluminium, pour donner des cétones.

Ils communiquent dans le mémoire actuel les résultats obtenus dans cette direction.

La réaction est effectuée d'une manière générale comme suit :

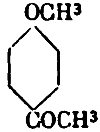
lorsqu'il s'agit d'éther phénolique et de chlorure acide, on en emploie dans la plupart des cas des quantités équivalentes ; lorsqu'il s'agit de chlorures volatils, il est bon d'en prendre 1 1/2 à 2 fois la quantité théorique. Comme diluant, on prend du sulfure de carbone sec dans la proportion de 2 à 3 fois le volume du mélange en réaction. On introduit peu à peu dans ce mélange renfermé dans un ballon muni d'un tube ascendant une quantité de chlorure d'aluminium correspondant à 1 1/2 à 2 fois le poids de l'éther employé. Dans la plupart des cas la réaction commence d'elle-même à froid avec dégagement d'acide chlorhydrique, sinon on chauffe légèrement au bain-marie pour laisser ensuite la réaction se terminer à froid. Il est à remarquer que presque toujours dans cette réaction le sulfure de carbone prend une coloration très belle, rouge, bleue ou verte. Lorsque tout le chlorure d'aluminium a été introduit, on agite fréquemment le mélange pendant une heure, puis on le chauffe pendant quelques minutes au bain-marie. On décante ensuite le sulfure de carbone, puis on décompose avec précaution par l'eau les combinaisons doubles d'aluminium qui ont pris naissance ; la cétone ainsi obtenue se sépare, soit sous forme liquide au début, soit dans beaucoup de cas sous la forme cristalline. Il ne reste plus qu'à la purifier.

Le chlorure d'acétyle et l'anisol fournissent dans ces conditions une cétone qui se sépare sous la forme d'une huile épaisse, ainsi qu'un second produit, le *diméthoxydiphényléthylène* asymétrique.

La cétone, qui n'est autre que l'*acétyle-anisol*  $C^6H^4{<}\begin{smallmatrix}OCH^3\\ CO.CH^3\end{smallmatrix}$, cristallise en feuillets fusibles à 38-39° et distille sans décomposition à 258°.

Elle est soluble dans la plupart des véhicules déjà à froid, et fournit avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine des dérivés bien cristallisés. Elle donne, comme un grand nombre de composés semblables, des colorations caractéristiques avec les acides minéraux concentrés.

Elle fournit par oxydation l'acide anisique fusible à 185°, ce qui établit sa formule de constitution



Le second produit qui prend naissance dans la réaction a déjà été décrit par les auteurs (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1129).

Le chlorure de propionyle et l'anisol ont donné la cétone $\mathrm{C^6H^4}<\begin{smallmatrix}\mathrm{OCH^3}\\ \mathrm{COC^2H^5}\end{smallmatrix}$, cristallisant en feuillets fusibles à 270° et distillant vers 273-275°.

Avec le chlorure de benzoyle on obtient la cétone $\mathrm{C^6H^4}<\begin{smallmatrix}\mathrm{OCH^3}\\ \mathrm{COC^6H^5}\end{smallmatrix}$, fusible à 61-62°, déjà décrite par Rennie, qui l'avait préparée par oxydation de l'éther p.-benzylphénylméthylique.

Le chlorure d'acétyle et le phénéthol fournissent deux produits, dont l'un, la cétone $\mathrm{C^6H^4}<\begin{smallmatrix}\mathrm{OC^2H^5}\\ \mathrm{COCH^3}\end{smallmatrix}$, cristallise en feuillets fusibles à 60-61° et donne par oxydation de l'acide p.-oxéthyl-benzoïque fusible à 195°.

Les auteurs ont encore préparé les cétones suivantes :

*Propionyle-phénéthol* $\mathrm{C^6H^4}<\begin{smallmatrix}\mathrm{OC^2H^5}\\ \mathrm{COC^2H^5}\end{smallmatrix}$. — Prismes incolores, fusibles à 30°, fournissant par oxydation l'acide p.-oxéthylbenzoïque. Son oxime fond à 97°.

*Isobutyryle-phénéthol* $\mathrm{C^6H^4}\begin{smallmatrix}\diagup\mathrm{OC^2H^5}\\ \diagdown\mathrm{CO.CH}<\begin{smallmatrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$. — Feuillets incolores, fusibles à 41°, dont l'oxime cristallise en longues aiguilles fusibles à 110-111°.

*Benzoyle-phénéthol* $\mathrm{C^6H^4}<\begin{smallmatrix}\mathrm{OC^2H^5}\\ \mathrm{COC^6H^5}\end{smallmatrix}$. — Feuillets brillants, fusibles à 38-39°, distillant sans décomposition au-dessus de 300°.

Ils ont fait aussi réagir les chlorures acides sur l'éther diéthylique de la résorcine et n'ont constaté dans ce cas que la formation normale des cétones :

$\mathrm{C^6H^3}\begin{smallmatrix}\diagup\mathrm{OC^2H^5}\\ -\mathrm{OC^2H^5}\\ \diagdown\mathrm{COCH^3}\end{smallmatrix}$, fusible à 67-68° ;

$\mathrm{C^6H^3}\begin{smallmatrix}\diagup\mathrm{OC^2H^5}\\ -\mathrm{OC^2H^5}\\ \diagdown\mathrm{COC^2H^5}\end{smallmatrix}$, fusible à 76°.

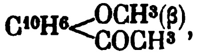
Enfin, dans la série de la naphtaline, ils décrivent les cétones

$\mathrm{C^{10}H^6}<\begin{smallmatrix}\mathrm{OCH^3}\\ \mathrm{COCH^3}\end{smallmatrix}$, fusible à 71-72° ;

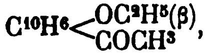
$\mathrm{C^{10}H^6}<\begin{smallmatrix}\mathrm{OCH^3}\\ \mathrm{COC^2H^5}\end{smallmatrix}$, fusible à 58° ; oxime fusible à 172° ;

$\mathrm{C^{10}H^6}<\begin{smallmatrix}\mathrm{OC^2H^5}\\ \mathrm{COCH^3}\end{smallmatrix}$, fusible à 78-79° ;

$\mathrm{C^{10}H^6}<\begin{smallmatrix}\mathrm{OC^2H^5}\\ \mathrm{COC^6H^5}\end{smallmatrix}$, fusible à 74-75° ;



$C^{10}H^{6}<\begin{smallmatrix}OCH^{3}(\beta)\\COCH^{3}\end{smallmatrix}$, fusible à 57-58° ;



$C^{10}H^{6}<\begin{smallmatrix}OC^{2}H^{5}(\beta)\\COCH^{3}\end{smallmatrix}$, fusible à 62-63°.

Il résulte d'une manière générale de cette étude :

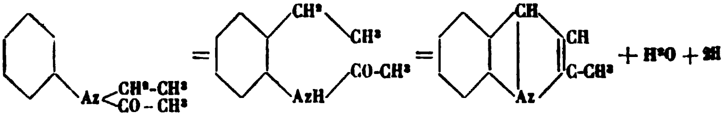
1° Que les éthers phénoliques réagissent d'une manière très nette sur les chlorures acides pour donner naissance à des cétones toutes caractérisées par une faculté cristalline remarquable ;

2° Que le groupe acide entre en position para lorsqu'elle est libre ;

3° Que, dans quelques cas, on constate, à côté de la formation d'une cétone normale, celle d'une combinaison alkylénique non saturée. Cette dernière prend naissance par élimination d'eau d'une molécule de la cétone normale et d'une molécule de l'éther phénolique non attaqué. F. R.

**Action du chlorure de zinc sur la méthylacétanilide ; Amé PICTET** et **J. FERT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1903). — L'un des auteurs et M. Bunzl ont annoncé précédemment que l'éthylacétanilide, fondue avec le chlorure de zinc, se transforme pour la plus grande partie en quinaldine ; il se forme en même temps une petite quantité de p.-amido-éthylbenzine.

Le schéma suivant rend compte de cette réaction :



En soumettant la méthylacétanilide au même traitement, les auteurs pensaient obtenir le méthylkétol ; mais, en réalité, ils obtinrent de la quinoléine et purent constater dans le produit de la réaction la présence de la p.-toluidine.

La formation de la toluidine prouve que la réaction entre la méthylacétanilide et le chlorure de zinc se passe bien de la même manière qu'avec la combinaison éthylée. En effet, à la température élevée à laquelle on a opéré (290°), il y a migration du groupe méthyle dans le noyau benzénique, et il se forme de l'ortho- et de la paraacétoluide ; cette dernière est saponifiée, tandis que son isomère perd les éléments d'une molécule d'eau et deux atomes d'hydrogène ; il résulte comme produit de cette condensation intérieure de la quinoléine.

Les auteurs n'ont pas pu isoler de méthylkétol comme produit intermédiaire; il leur paraît cependant d'autant plus probable qu'il doit s'en former, que Fischer et Steche ont observé que le méthylkétol, chauffé à une température élevée avec du chlorure de zinc, se transforme en quinoléine. F. R.

**Modification au procédé de synthèse par le chlorure d'urée; L. GATTERMANN** et **A. ROSSOLYMO** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1190). — Les auteurs ont décrit précédemment, en collaboration avec d'autres chimistes [*Bull.* (3), t. **1**, p. 196], une méthode synthétique, pour la préparation des acides carboxylés aromatiques, qui consiste à faire réagir en présence de chlorure d'aluminium le chlorure d'urée $CO\left\langle{}^{Cl}_{AzH^2}\right.$ sur les hydrocarbures aromatiques ou les éthers des phénols. La préparation elle-même du chlorure d'urée, surtout lorsqu'il s'agit d'obtenir en peu de temps une petite quantité de produit, présente certains inconvénients auxquels les auteurs ont remédié en faisant réagir non pas le chlorure d'urée terminé, mais un mélange d'acide cyanique et d'acide chlorhydrique.

L'acide cyanique, qu'il faut employer absolument sec, s'obtient en chauffant l'acide cyanurique jusqu'à ce qu'il commence à se volatiliser, et en faisant passer dans le tube où l'on fait cette opération un courant lent d'acide carbonique desséché afin d'éviter que l'acide cyanique formé soit trop longtemps soumis à une température élevée.

L'acide cyanique est dirigé dans le mélange voulu d'hydrocarbure ou d'éther et de chlorure d'aluminium.

La synthèse proprement dite s'effectue dans un ballon à large col, muni d'un bouchon percé de trois trous; le premier sert à l'introduction de l'acide cyanique, le second à celle de l'acide chlorhydrique, et le troisième reçoit un tube un peu large destiné à condenser les vapeurs de sulfure de carbone qu'on emploie comme dissolvant dans certains cas.

Lorsqu'on a à sa disposition une certaine quantité de produit, on ajoute le chlorure d'aluminium dans l'hydrocarbure ou dans l'éther sans autre dissolvant; si, au contraire, on a peu de produit, on l'étend avec 5 volumes de sulfure de carbone; on chauffe modérément au bain-marie, puis on dirige, en agitant fréquemment, dans le mélange en réaction l'acide cyanique délayé dans un courant d'acide carbonique et l'acide chlorhydrique; lorsque tout l'acide cyanurique a été décomposé, on chauffe encore quelque temps, puis on sépare par décantation l'hydrocarbure ou l'éther non attaqués des combinaisons formées; on décompose ces dernières avec précaution par l'action de l'eau et l'on sépare par filtration la plus grande partie de l'amide de l'acide formé insoluble dans l'eau; on en retire encore en extrayant le produit de la réaction au moyen de l'éther, et il ne reste plus qu'à passer aux purifications par les méthodes habituelles.

Les auteurs ont essayé leur nouvelle méthode synthétique avec un certain nombre de dérivés de la benzine, avec la naphtaline et avec l'acénaphtène; les résultats obtenus ont été très satisfaisants et permettent d'opérer même avec de petites quantités de produit. F. B.

**Sur l'o.-nitrodiphénylamine et quelques-uns de ses dérivés; M. SCHÖPFF** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1839). — Lorsqu'on fait réagir l'o.-chloronitrobenzine sur l'aniline, il se forme une petite quantité de nitrodiphénylamine. On obtient des rendements un peu meilleurs en opérant avec l'o.-bromonitrobenzine, en présence d'aniline en excès ou de glycérine. Le produit de la réaction, après avoir été coulé dans l'eau, est acidulé, puis distillé avec la vapeur d'eau de manière à chasser la bromonitrobenzine non attaquée; la nitrodiphénylamine se sépare du résidu sous forme de gouttelettes huileuses qui, après purification, cristallisent en feuillets rhombiques, fusibles à 75°.

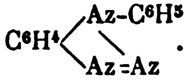
Un autre procédé de préparation consiste à faire réagir l'acide p.-bromo-m.-nitrobenzine-sulfoné sur l'aniline, puis à décomposer par l'acide chlorhydrique en tube scellé l'acide o.-nitrodiphénylamine-p.-sulfone qui a pris naissance.

*O.-nitrophényl-p.-tolylamine* $CH^3.C^6H^4.AzH.C^6H^4AzO^2$. — Préparée dans les mêmes conditions que son homologue inférieur, elle présente les mêmes caractères, et fond à 68°.

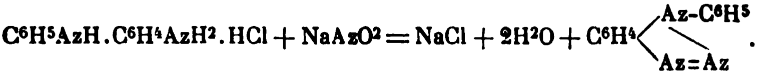
*Phényl-o.-phénylène-diamine* (o.-amidodiphénylamine). — L'auteur l'a préparée par réduction de la nitrodiphénylamine en chauffant cette dernière pendant quatre heures à 120° en tube scellé avec une solution alcoolique de sulfure d'ammonium.

Elle cristallise en aiguilles rougeâtres ou incolores, fusibles à 79-80°. Elle est identique au produit qui se forme par distillation de l'acide p.-anilido-m.-amidobenzoïque.

L'amidodiphénylamine est soluble dans l'eau bouillante, dans la benzine, le chloroforme et l'acétone. La solution de son chlorhydrate, additionnée de perchlorure de fer, laisse déposer des flocons bruns ou des aiguilles brunes à reflet métallique, probablement constituée par une azine.

*O.-phénylazimidobenzine*  $C^6H^4<\begin{array}{l}Az\text{-}C^6H^5\\ \quad\diagdown\\ Az=Az\end{array}$. — Lorsqu'on ajoute du nitrite de sodium à la solution du chlorhydrate de la base ci-dessus, il se forme un précipité qui, après purification, fournit des aiguilles rougeâtres, fusibles à 89-90°.

L'azimide ainsi obtenue prend naissance en vertu de l'équation :



$$C^6H^5AzH.C^6H^4AzH^2.HCl + NaAzO^2 = NaCl + 2H^2O + C^6H^4<\begin{array}{l}Az\text{-}C^6H^5\\ \quad\diagdown\\ Az=Az\end{array}.$$

L'auteur se propose de rechercher si ce composé est isomère ou identique à celui qui a été isolé par Gattermann et Wichmann comme produit secondaire dans la fabrication de l'amidoazobenzine au moyen de l'aniline et de la diazoamidobenzine, et qui serait, d'après ces auteurs, fusible à 109°. F. R.

**Recherches sur les combinaisons diazoïques ; L. GATTERMANN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1218; en collaboration avec **HAUSSKNECHT, CANTZHER** et le Dr **EHRHARDT**). — L'auteur avait remarqué, en cherchant à condenser 2 molécules de chlorure de diazobenzine pour obtenir du diphényle, que le cuivre en poudre réagit déjà à 0° très énergiquement sur la combinaison diazoïque, pour donner, non pas du diphényle, mais de la chlorobenzine. En généralisant cette observation, il a été conduit à remplacer le groupe amide de l'aniline et de ses homologues par le brome, le cyanogène, les groupes nitro et rhodanique. Cette réaction, qui rappelle sous bien des rapports la méthode si précieuse de Sandmeyer, a sur elle l'avantage de la simplicité, puisqu'elle se fait à froid et permet aussi d'obtenir de meilleurs rendements.

L'auteur est, du reste, arrivé à transformer la combinaison diazoïque en diphényle en la décomposant soit par le cuivre, soit par le zinc ou le fer en poudre, en présence d'alcool.

Le cuivre en poudre a été préparé de la manière suivante : on ajoute à froid et peu à peu à une solution saturée de sulfate de cuivre, placée dans une grande capsule plate, de la poudre de zinc. Afin d'éviter une agglomération, il est bon de faire cette introduction au moyen d'un tamis et en agitant continuellement la solution cuivrique, et cela jusqu'à ce que la solution ait pris une couleur bleu pâle. La réaction est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur, et le cuivre se réunit au fond de la capsule sous forme d'une poudre fine rouge foncé ; on décante, on lave à l'eau, puis à l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, tant qu'il y a dégage de gaz, et enfin de nouveau à l'eau pure jusqu'à neutralité. Le cuivre ainsi obtenu est très oxydable; il faut avoir soin de le conserver à l'état de pâte humide dans un flacon bien bouché.

*Substitution du groupe amide.* — Dans le produit de la diazotation provenant de 31 grammes d'aniline on a introduit peu à peu 40 grammes de cuivre en poudre (pâte humide), en remuant continuellement. Il se dégage dès le début une grande quantité d'azote, tandis qu'on perçoit l'odeur de la chlorobenzine.

La réaction est terminée au bout de quinze à trente minutes, le produit se rassemble avec le cuivre sous la forme d'une huile qu'on sépare et qu'on distille avec la vapeur d'eau.

Dans l'exemple cité, l'auteur a recueilli 24 grammes de chloro benzine pure.

Voici quels sont les rendements obtenus avec différents corps, rapportés à la quantité théorique :

| | Pour 100. |
|---|---|
| O.-chlorotoluène au moyen de l'o.-toluidine | 66.3 |
| P.-chlorotoluène au moyen de la p.-toluidine | 75.8 |
| β-chloronaphtaline au moyen de la β-naphtylamine | 30 |
| P.-chloronitrobenzine au moyen de la p.-nitraniline | 70 |
| M.-chlorobenzaldéhyde au moyen de la m.-nitrobenzaldéhyde | 50 |
| Iodobenzine au moyen de l'iodaniline | 70 |
| P.-iodotoluène au moyen de la p.-toluidine | 50 |

Le groupe cyanogène a été aussi substitué par cette méthode au groupe amide. On ajoute, dans ce but, à la solution du sulfate de la combinaison diazoïque du cyanure de potassium, puis le cuivre en poudre. On introduit d'une manière analogue le groupe; dans ce dernier cas, les rendements sont inférieurs et la méthode de Sandmeyer est préférable.

Pour substituer le résidu de l'acide cyanique au groupe amide, on ajoute à la solution du sulfate de la combinaison diazoïque, du cyanate de potassium, puis le cuivre en poudre. Les auteurs ont obtenu de cette manière, avec 10 grammes d'aniline, 2 grammes de cyanate de phényle pur, et avec 10 grammes d'o.-toluidine, 4 à 5 grammes de cyanate d'o.-tolyle. Ils décrivent à cette occasion la méthode de préparation du cyanate de potassium due à Chichester A. Bell, qui consiste à oxyder le ferrocyanure de potassium au moyen du bichromate.

*Transformation de l'aniline en diphényle.* — On dissout 31 grammes d'aniline dans un mélange de 40 grammes d'acide sulfurique concentré et 150 centimètres cubes d'eau, puis on introduit 23 grammes de nitrite de sodium. On ajoute à la solution diazoïque 100 grammes d'alcool à 90 0/0, puis peu à peu 50 grammes de cuivre en poudre, en remuant constamment. La température monte à 30-40°. Après une heure, le produit de la réaction est distillé avec la vapeur d'eau et, une fois l'alcool chassé, on recueille le diphényle, qu'il ne reste plus qu'à purifier par une seconde distillation. On obtient ainsi 6 à 7 grammes de diphényle.

On peut dans cette réaction remplacer le cuivre en poudre par le zinc ou le fer.

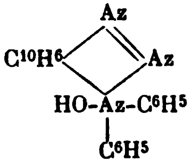
L'auteur se propose d'étudier encore l'emploi du cuivre en poudre pour des réactions analogues.

Il a déjà constaté que les combinaisons diazo-amidées sont décomposées à froid de la même manière que les composés diazoïques, et il utilise cette réaction pour déterminer la constitution des corps de cette classe. Il paraît, en outre, possible de remplacer le groupe amide par d'autres groupes encore, tels que le groupe sulfo, par exemple. L'auteur se réserve la suite de cette étude. F. R.

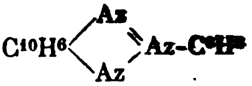
**Recherches sur les dérivés azoïques de la phényl-β-naphtylamine** (II); **Th. ZINCKE** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1315; voyez *Bull.*, 1887, t. **48**, p. 566). — D'après les recherches de l'auteur et de Campbell, on doit admettre que les azimides renferment le groupement $\begin{matrix}\mathrm{Az}\\ \mathrm{Az{-}R}\end{matrix}\!>\!\mathrm{Az}$. Il en résulte que la formule primitivement attribuée à la base ammonium $C^{22}H^{16}Az^3OH$, qu'on obtient par oxydation, au moyen de l'acide chromique, de la benzinazophényl-β-naphtylamine $C^{10}H^6\!<\!\begin{matrix}Az{=}AzC^6H^5 & (\alpha)\\ AzH.C^6H^5 & (\beta)\end{matrix}$ doit être modifiée.

Si la base en question est une combinaison azammonium et appartient à la série des ammoniums qu'on peut préparer par l'action des iodures alcooliques sur les azimides, elle pourrait être représentée par la formule :

I



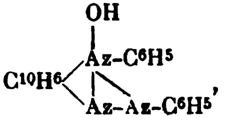
mais si certains caractères de cette base s'accordent bien avec cette manière de voir, elle n'a pas encore pu cependant être justifiée expérimentalement.

Les recherches faites pour combiner la base avec une azimide, pour transformer l'azimide  $C^{10}H^6<\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}>Az\text{-}C^6H^5$ en chlorure, pour le comparer au chlorure de la base en question, sont restées sans résultat.

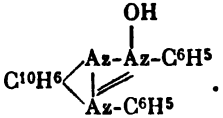
En opérant avec les dérivés azoïques des méthyl- et éthylnaphtylamines, l'oxydation au moyen de l'acide chromique n'a pas donné jusqu'ici de base ammonium.

L'auteur a pris encore en considération les deux formules suivantes :

II



III



Les composés représentés par ces formules dérivent d'une manière simple de la combinaison azoïque.

Le rapport étroit qui existe entre le dérivé azoïque et son produit d'oxydation est démontré par le fait que la base peut être transformée sans difficulté en la combinaison primitive, soit en chauffant la solution aqueuse de la base libre, soit par l'action des réducteurs sur ses sels.

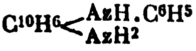
Dans le premier cas, il se forme, en même temps que la combinaison azoïque, un composé basique de la formule $C^{22}H^{15}Az^3O$, et la réaction se passe en vertu de l'équation :

$$2C^{22}H^{16}Az^3OH = \underbrace{C^{22}H^{17}Az^3}_{\text{Combinaison azoïque.}} + \underbrace{C^{22}H^{15}Az^3O}_{\text{Base.}} + H^2O.$$

Dans le second cas, il suffit de chauffer la solution aqueuse du chlorhydrate avec du zinc en poudre ou de l'abandonner avec de l'amalgame de sodium pour obtenir la combinaison azoïque :

$$C^{22}H^{16}Az^3OH + H^2 = C^{22}H^{17}Az^3 + H^2O.$$

Lorsqu'on opère la réduction d'une manière plus énergique, on obtient des produits de décomposition plus avancés



$$C^{10}H^6<\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\AzH^2\end{matrix} \quad \text{et} \quad C^6H^5AzH^2.$$

Ces observations sont évidemment en faveur des formules II et III, car le retour en combinaison azoïque est plus facile à expliquer que le déplacement du groupe phényle qu'il faudrait admettre avec la formule I.

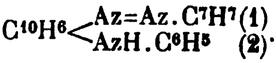
Par contre, il est difficile de comprendre pourquoi la liaison des atomes d'azote, admise dans les formules II et III, ne subsiste pas lorsque l'hydroxyle est remplacé par l'hydrogène.

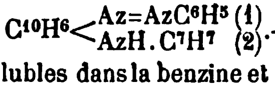
Dans le but de déterminer si le produit d'oxydation de la combinaison azoïque appartient à la même série de composés que les bases azammonium, l'auteur a fait des recherches comparatives de réduction et d'oxydation, qui n'ont, du reste, pas donné de résultats permettant de tirer une conclusion définitive.

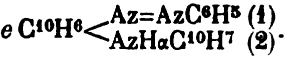
Lorsqu'on chauffe la base au bain-marie ou lorsqu'on chauffe son chlorure avec une solution de potasse caustique, elle se décompose pour donner une résine rouge dont on retire, au moyen de l'alcool, une combinaison $C^{22}H^{15}Az^3O$ cristallisée en aiguilles jaunâtres, fusibles vers 215-217°. L'acide chromique oxyde très facilement la base en solution acétique.

La base en question a été, en outre, examinée dans ses effets physiologiques; elle est caractérisée par des propriétés toxiques très nettes et paraît agir spécialement sur le cerveau et comme paralysant. F. R.

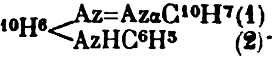
**Sur les dérivés azoïques des β-naphtylamines secondaires et leurs produits d'oxydation; P. MATTHES** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1325). — Les composés dont il est question dans ce mémoire ont été préparés dans le but de déterminer la constitution de la base qui fait le sujet du travail précédent.

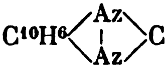
*P.-toluène-azo-β-naphtylphénylamine*  $C^{10}H^6 < \begin{matrix} Az{=}Az.C^7H^7 & (1) \\ AzH.C^6H^5 & (2) \end{matrix}$. — Ce dérivé est en aiguilles rouges, facilement solubles dans la benzine, moins solubles dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable, fusibles à 120°. Il donne, par oxydation au moyen du bichromate de potassium en solution acétique, une base dont le *nitrate* $C^{23}H^{18}Az^3.AzO^3$ cristallise en aiguilles, fusibles à 284-285°, le *picrate* en aiguilles jaunes, fusible, à 238-239°. Les sels doubles de *platine* et de *mercure* sont peu solubles.

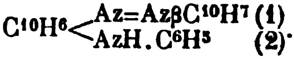
*Benzine-azo-β-naphtyltolylamine*  $C^{10}H^6 < \begin{matrix} Az{=}AzC^6H^5 & (1) \\ AzH.C^7H^7 & (2) \end{matrix}$. — Longues aiguilles rouges, facilement solubles dans la benzine et l'acide acétique cristallisable bouillant, plus difficilement solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 152°. Ce dérivé fournit par oxydation une base dont le *nitrate* $C^{23}H^{18}Az^3.AzO^3$ est en aiguilles fines, jaunâtres, et dont le *picrate* ainsi que les sels doubles de *platine* et d'*étain* ont été analysés.

*Benzine-azo-αβ-dinaphtylamine*  $C^{10}H^6<\begin{matrix}Az=AzC^6H^5 & (1)\\ AzH\alpha C^{10}H^7 & (2)\end{matrix}$. — Aiguilles rouges, fusibles vers 144-145°; elle fournit, par l'action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, l'azine asymétrique, fusible à 283-284°, décrite par Witt.

L'oxydation de ce dérivé azoïque, qui doit être faite en solution assez étendue et lentement, fournit une base dont le *nitrate* $C^{26}H^{18}Az^3.AzO^3$ cristallise mal et fond à 245-250°. Le *sel double de platine* n'a pas non plus pu être obtenu à l'état cristallin.

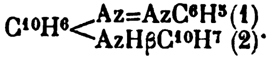
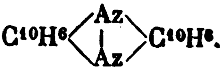
*α-Naphtaline-azo-β-naphtylphénylamine*  $C^{10}H^6<\begin{matrix}Az=Az\alpha C^{10}H^7 & (1)\\ AzHC^6H^5 & (2)\end{matrix}$. — Aiguilles rouges, fusibles vers 140°, difficilement solubles dans l'alcool, plus facilement solubles dans la benzine et l'acide acétique cristallisable.

La base qui en dérive, et dont la formation est accompagnée de l'azine , donne un *nitrate* $C^{26}H^{18}Az^3.AzO^3$ cristallisé en aiguilles blanches, fusibles au-dessus de 320°. Son *picrate* fond à 270-271° et le *sel double de platine* se présente sous la forme d'un précipité jaune clair.

*β-Naphtaline-azonaphtylphénylamine*  $C^{10}H^6<\begin{matrix}Az=Az\beta C^{10}H^7 & (1)\\ AzH.C^6H^5 & (2)\end{matrix}$. — Longues aiguilles rouges, fusibles à 154-155°, facilement solubles dans la benzine et dans l'acide acétique cristallisable.

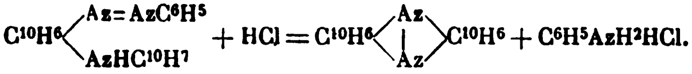
Le *nitrate* de la base dérivée par oxydation $C^{26}H^{18}Az^3.AzO^3$ est en aiguilles fines, jaunâtres, fusibles au-dessus de 320°, difficilement solubles dans l'eau.

Le *picrate* cristallise en aiguilles jaunes, fusibles vers 214°.

*Benzine-azo-ββ-dinaphtylamine*  $C^{10}H^6<\begin{matrix}Az=AzC^6H^5 & (1)\\ AzH\beta C^{10}H^7 & (2)\end{matrix}$. — Aiguilles rouges en lamelles assez solubles dans l'alcool et la benzine, fusibles vers 139°. Ce dérivé ne donne pas de base par oxydation, mais une *ββ-naphtazine symétrique* .

Cette azine se forme très facilement; elle prend déjà naissance lorsqu'on ajoute une solution aqueuse, fortement acide, de chlorure de diazobenzine à une solution chaude de ββ-dinaphtylamine.

La combinaison azoïque qui se forme en premier lieu se décompose d'après l'équation



$$C^{10}H^6\begin{cases}Az=AzC^6H^5\\AzHC^{10}H^7\end{cases} + HCl = C^{10}H^6\begin{cases}Az\\|\\Az\end{cases}C^{10}H^6 + C^6H^5AzH^2HCl.$$

L'azine en question cristallise dans l'alcool en aiguilles fines, fusibles vers 242-243°. Ses solutions dans l'alcool et la benzine sont caractérisées par une forte fluorescence bleue, et sa solution dans l'acide acétique cristallisable par une fluorescence verte.

F. R.

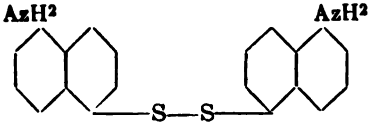
**Action de l'acide iodhydrique sur l'amide nitronaphtaline-sulfonée- 1.5; A. EKBOM** (*D. ch. G.*, t. 23, p. 1118). — Lorsqu'on fait réagir l'acide iodhydrique sur l'amide nitronaphtaline-sulfonée, il se forme, suivant les conditions, soit le dérivé amidé correspondant et une petite quantité de disulfure de diamidodinaphtyle, soit cette dernière combinaison seulement.

*Dérivé amidé* $C^{10}H^6\begin{cases}AzH^2\\SO^2AzH^2\end{cases}$. — Il prend naissance lorsqu'on fait bouillir modérément pendant six heures l'amide avec de l'acide iodhydrique (D = 1,5) en excès et du phosphore rouge.

L'amide obtenue est à peu près insoluble dans l'alcool froid; elle s'y dissout à chaud pour cristalliser en feuillets incolores et brillants, fusibles à 259-260° ; ses sels (chlorhydrate, iodhydrate et sulfate) cristallisent en aiguilles.

Le dérivé *monoacétylé*, difficilement soluble dans l'alcool et l'eau, fond à 231-232° ; le dérivé *diacétylé* en aiguilles incolores, difficilement solubles, fond à 200°.

*Disulfure de diamidodinaphtyle*-1. 5.



On le trouve dans les eaux de filtration du dérivé amidé dont nous venons de parler; il cristallise en écailles incolores, difficilement solubles dans l'alcool froid, fusibles à 193° en donnant une huile brune.

Lorsqu'on réduit l'amide nitronaphtaline-sulfonée avec de l'acide iodhydrique (D = 1.96) en chauffant pendant trois heures, il ne se forme que du disulfure.

La constitution indiquée ci-dessus a été établie par le fait que l'auteur a obtenu un disulfure identique en réduisant le disulfure du dinitrodinaphtyle-1. 5.

Son *chlorhydrate* cristallise en aiguilles incolores, il est décomposé par l'eau et l'alcool ; l'*iodhydrate* et le *sulfate* cristallisent en aiguilles ; le dérivé *diacétylé*, difficilement soluble dans l'alcool et l'eau, en écailles fusibles à 274° en se décomposant.

Le dérivé *dipropionylé* correspondant

$$C^{10}H^6(AzH.CO.C^2H^5)S\text{-}S(AzH.CO.C^2H^5)C^{10}H^6,$$

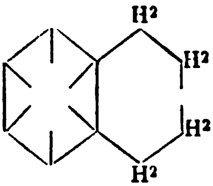
cristallise en écailles fines, fusibles à 242°, insolubles dans l'eau.

En réduisant d'une manière plus énergique l'amide ou le disulfure, l'auteur a obtenu une substance qui doit être un *amidothionaphtol* et sur laquelle il continue ses recherches. F. R.

**Sur la réduction de la naphtaline et de l'anthracène ; E. BAMBERGER et M. KITSCHELT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1561). — Lorsqu'on réduit la naphtaline par le sodium à la température d'ébullition de l'alcool, elle s'empare de deux atomes d'hydrogène.

Les auteurs ont voulu examiner, pour en tirer des conclusions théoriques, comment s'opère la réduction à des températures plus élevées. Ils ont opéré à la température d'ébullition de l'alcool amylique, et ils ont obtenu dans ce cas une *tétrahydro-naphtaline* identique à celle que l'un des auteurs et Bordt ont préparée en remplaçant successivement le groupe amide de la tétrahydro-α-naphtylamine par les groupes diazoïque, hydrazinique et par l'hydrogène.

Ce tétrahydrure fournit par oxydation de l'acide ortho-hydrocinnamocarbonique et doit par conséquent posséder la formule

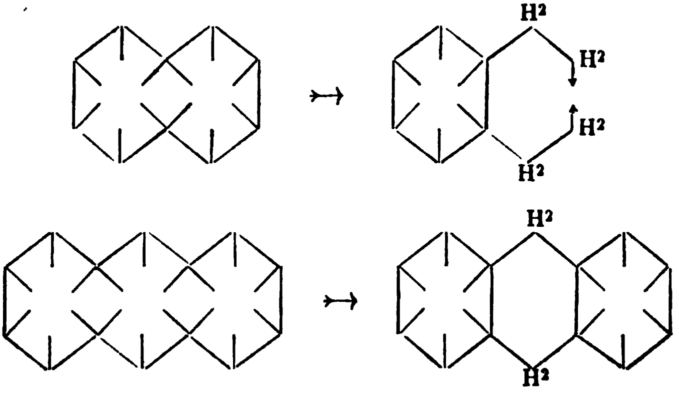


Il ne paraît pas être identique, quoiqu'on puisse le supposer dès l'abord, au tétrahydrure de Græbe, ce dernier donnant par oxydation de l'acide phtalique et par sulfonation un dérivé sulfoné, dont le sel de baryum cristallise avec une et demi-molécule d'eau et dans une forme différente de celle du sel de baryum de l'acide tétrahydronaphtaline-sulfoné que les auteurs ont préparé.

Les auteurs ont encore préparé, en collaboration avec Lengfeld, un tétrahydrure qui est très probablement identique à celui dont nous avons parlé en premier lieu. Ils voulaient remplacer dans l'α-tétrahydronaphtylamine-ar le groupe amide par le groupe nitro, au moyen de la réaction de Sandmeyer, mais au lieu d'arriver à la combinaison désirée, ils ont obtenu, à côté d'un mélange de naphtol et d'hydronaphtol nitrés, un hydrocarbure bouillant à 205°, très probablement une tétrahydronaphtaline.

Le fait que la naphtaline traitée par le sodium, en présence d'alcool amylique, s'empare de quatre atomes d'hydrogène fait penser à l'observation faite depuis longtemps que dans ces mêmes conditions l'anthracène ne s'empare que de deux atomes d'hydrogène et que ces deux atomes se placent dans le noyau médian.

La manière différente dont se comportent l'anthracène et la naphtaline envers les agents réducteurs est complètement d'accord avec les schémas suivants par lesquels l'auteur représente ces hydrocarbures et leurs produits d'addition



F. R.

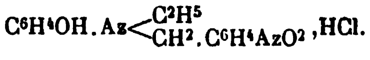
**Sur le chlorure de β-dinaphtyle-urée et la β-tétranaphtyle-urée; O. KYM** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1540). — L'auteur, qui a indiqué précédemment (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 427) la méthode de préparation du chlorure de β-dinaphtyle-urée, a répété avec moins de succès les indications données particulièrement par Kühn et Landau pour cette même préparation ; ces derniers auraient opéré avec une β-dinaphtylamine non complètement purifiée.

β-*Tétranaphtyle-urée.* — On a chauffé au-dessus de 200° 2 grammes de β-dinaphtylamine pure et $2^{gr}$,5 de chlorure de β-dinaphtylurée dans une éprouvette munie d'un tube à dégagement. Vers 240°, il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique; au bout de trois heures on chauffe jusqu'à 260°. Le produit de la fusion est repris par le xylène bouillant dont il se sépare en cristaux rouge-brun, mal définis; on le dissout dans la benzine bouillante et on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, qui précipite une petite quantité de β-dinaphtylamine; on filtre et on obtient par concentration des cristaux fusibles à 294-295°.

La β-tétranaphtyle-urée $CO[Az(C^{10}H^{7})^{2}]^{2}$ est à peu près insoluble dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable. F. R.

**Sur l'échange intramoléculaire d'un groupe diazoïque contre un groupe phénolique; E. LELLMANN et H. BOYE** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1781). — Les auteurs ont montré récemment que certaines matières colorantes, en particulier les indamines dérivées de la tétrahydroquinoléine, sont décolorées grâce à une réduction intramoléculaire, l'atome d'hydrogène, nécessaire pour ce phénomène se transportant d'une partie de la molécule sur le groupe chromophore. Cette observation a conduit les auteurs à rechercher si, au contraire, on ne pourrait pas produire une matière colorante en introduisant dans une seule et même molécule les groupes nécessaires pour former l'atome complexe chromophore, groupes qui se trouveraient renfermés dans d'autres molécules. Ils sont arrivés en effet à produire ce phénomène, et pour le moment ils ont observé la formation d'une matière colorante azoïque par l'échange intramoléculaire d'un groupe diazoïque contre un résidu phénolique.

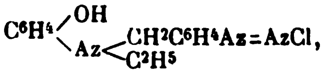
Lorsqu'on fait réagir, à la température du bain-marie, une molécule de chlorure d'o-nitrobenzyle sur deux molécules de monoéthylmétamidophénol en solution alcoolique, on obtient une huile épaisse qui, traitée par l'acide chlorhydrique étendu, se transforme bientôt en une poudre cristalline gris-clair. Ce composé doit être, d'après son mode de formation, le *chlorhydrate* d' *o.-nitrobenzyl-éthyl-méta-amidophénol.*



$$C^{6}H^{4}OH.Az\left<\begin{matrix}C^{2}H^{5}\\CH^{2}.C^{6}H^{4}AzO^{2}\end{matrix}\right.,HCl.$$

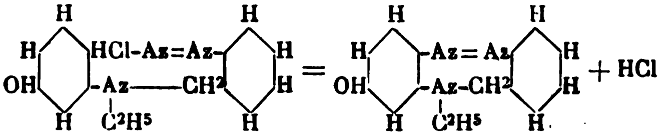
Il fournit, par réduction au moyen du chlorure stanneux, l'*o.-amidobenzyl-éthyl-métamidophénol*, feuillets fusibles à 145°.

En traitant cette base, en solution dans l'acide chlorhydrique étendu, par le nitrite de sodium, il se forme une matière colorante brune possédant la formule $C^{15}H^{15}OAz^{3}$. Dans ce cas, il est probable que l'acide nitreux transforme d'abord le chlorhydrate de cette base en chlorure diazoïque :



$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\ Az\left\langle\begin{matrix}CH^2C^6H^4Az{=}AzCl,\\ C^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

qui, par élimination d'acide chlorhydrique, fournit une matière colorante azoïque:



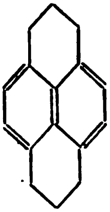
Les conditions favorables à ce genre de soudure sont très bien remplies par le chlorure diazoïque, car le groupe Az = AzCl est en para par rapport à l'hydroxyle, et les deux groupes — Az = Az — et $\underset{\displaystyle C^2H^5}{\overset{|}{\text{-Az-}}}CH^2\text{-}$ par lesquels se fait la soudure peuvent occuper dans les deux noyaux la position ortho.

L'auteur désigne ce nouveau composé, qui se comporte comme une matière colorante azoïque, sous les noms d'*azobenzyléthylamidophénol* ou d'*azo-oxyéthylbenzylaniline*. F. R.

**Action du chlorure de méthyle sur la naphtaline et constitution de l'hydrocarbure $C^{16}H^{12}$ obtenu au moyen de l'acide carminique ; C. A. BISCHOFF** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1905). — En chauffant la naphtaline (130 gr.) avec du chlorure d'aluminium (26 gr.) jusqu'à fusion, et faisant passer dans la masse fondue, pendant deux heures, un courant de chlorure de méthyle, l'auteur a obtenu un hydrocarbure fusible à 179-180° et possédant très probablement la formule $C^{16}H^{12}$.

Cet hydrocarbure possède les mêmes caractères qu'un hydrocarbure décrit par Liebermann et Dorp, ainsi que par Fischer. Les deux premiers auteurs l'avaient obtenu par distillation avec la poudre de zinc, de la ruficoccine et d'un produit secondaire $C^{32}H^{20}O^{13}$, tandis que le dernier l'a retiré du carmin.

La formule de constitution donnée par les auteurs ci-dessus à la ruficoccine est donc très vraisemblable, et il paraît probable que l'hydrocarbure en question serait un dérivé de la naphtaline ainsi formé



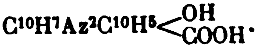
F. R.

**Sur quelques matières colorantes azoïques de l'α-naphtylamine, de la diméthylaniline et de l'acide α-oxynaphtoïque ; C.-A. BISCHOFF** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1908). — L'auteur a préparé, pour caractériser la nuance du *jaune de piazine* (obtenu au moyen de l'acide sulfanilique et de la diphénylpipérazine), quelques dérivés azoïques de la naphtaline, qu'il a analysés et qui, à sa connaissance, n'ont pas été décrits jusqu'ici.

Ce sont : la *diméthylamidobenzine-α-naphtylamine*

$$(CH^3)^2AzC^6H^4Az^2C^{10}H^7$$

et ses dérivés sulfonés, et l'acide *α-naphtylazo-α-oxynaphtoïque*



$$C^{10}H^7Az^2C^{10}H^5<\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\cdot$$

Ce dernier fond à 198°. F. R.

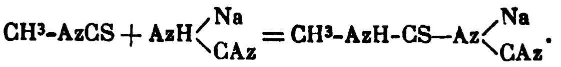
**Sur la sulfonation de l'aniline et de la naphtylamine par le bisulfate de potassium ; C. A. BISCHOFF** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1912). — D'après les recherches de l'auteur et de ses élèves, l'aniline, chauffée à des températures comprises entre 200 et 240° avec le bisulfate de potassium, fournit l'acide sulfanilique. Les rendements ont varié entre 8 0/0 et 19 0/0 de la quantité théorique.

Dans des conditions analogues, on obtient, avec l'α-naphtylamine, l'acide α-naphtionique ordinaire, mais les rendements sont mauvais.

Enfin, avec la β-naphtylamine, il se forme 60 0/0 de la quantité théorique d'acide monosulfoné (acide β-naphtionique renfermant des traces d'acide β-naphtylamine-δ-sulfoné).

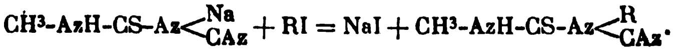
Les produits obtenus sont, en résumé, les mêmes que ceux qui se forment dans le procédé au four, consistant à chauffer à une température élevée le sulfate acide de naphtylamine en couche mince. F. R.

**Sur les cyanosulfourées dialcoylées; O. HECHT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1658). — Wunderlich a montré (*D. ch.* G., t. **19**, p. 448), que la sodium-cyanamide se combine aux sénévols en donnant un produit d'addition :



$$\mathrm{CH^3\text{-}AzCS} + \mathrm{AzH}\!\!<\!\substack{\mathrm{Na}\\ \mathrm{CAz}} = \mathrm{CH^3\text{-}AzH\text{-}CS{-}Az}\!\!<\!\substack{\mathrm{Na}\\ \mathrm{CAz}}.$$

Ce dernier, traité par les iodures alcooliques, subit avec eux une double décomposition :



$$\mathrm{CH^3\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}Az}\!<\!\substack{\mathrm{Na}\\ \mathrm{CAz}} + \mathrm{RI} = \mathrm{NaI} + \mathrm{CH^3\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}Az}\!<\!\substack{\mathrm{R}\\ \mathrm{CAz}}.$$

C'est cette méthode générale que l'auteur a appliquée à la préparation d'un grand nombre de dérivés.

*Diméthylcyanosulfo-urée* $\mathrm{CH^3\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}Az}\!<\!\substack{\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CAz}}$. — On mélange la sodium-cyanamide et le méthylsénévol en solution alcoolique, puis on ajoute une molécule d'iodure de méthyle et l'on porte le mélange à l'ébullition pendant quelque temps. La nouvelle substance est incolore; elle fond à 194-195° en se décomposant. Elle est assez soluble dans l'eau bouillante, beaucoup plus que ses homologues supérieurs. Elle est très soluble dans les dissolvants neutres, excepté dans l'éther de pétrole.

L'auteur a obtenu par le même procédé, avec le méthylsénévol :

La *méthylpropylcyanosulfo-urée* $\mathrm{CH^3\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}Az}\!<\!\substack{\mathrm{C^3H^7}\\ \mathrm{CAz}}$, qui fond à 90°,5.

La *méthyllallylcyanosulfo-urée* $\mathrm{CH^3\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}Az}\!<\!\substack{\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{CAz}}$, qui fond à 77°,5.

La *méthylbenzylcyanosulfo-urée* $\mathrm{CH^3\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}Az}\!<\!\substack{\mathrm{C^7H^3}\\ \mathrm{CAz}}$, qui fond à 17°

Avec l'éthylsénévol, l'auteur a obtenu :

La *diéthylcyanosulfo-urée* $\mathrm{C^2H^5\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}Az}\!<\!\substack{\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{CAz}}$, qui fond à 98°,2.

L'*éthylpropylcyanosulfo-urée* $\mathrm{C^2H^5\text{-}Az\text{-}HCS\text{-}Az}\!<\!\substack{\mathrm{C^3H^7}\\ \mathrm{CAz}}$, qui fond à 74°,7.

L'*éthylalyllcyanosulfo-urée* $\mathrm{C^2H^5\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}Az}\!<\!\substack{\mathrm{C^3H^5}\\ \mathrm{CAz}}$, qui fond à 81°,2.

L'*éthylbenzylcyanosulfo-urée* $\mathrm{C^2H^5\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}Az}\!<\!\substack{\mathrm{C^7H^7}\\ \mathrm{CAz}}$, qui fond à 148°,5.

Avec le propylsénévol, il a obtenu :

La *propylméthylcyanosulfo-urée* $C^3H^7\text{-AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CAz}$, qui fond à 115°.

La *propyléthylcyanosulfo-urée* $C^3H^7\text{-AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{CAz}$, qui fond à 56°.

La *dipropylcyanosulfo-urée* $C^3H^7\text{-AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^3H^7}{CAz}$, qui fond à 56°.

La *propylallylcyanosulfo-urée* $C^3H^7\text{-AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^3H^5}{CAz}$, qui fond à 50°,3.

La *propylbenzylcyanosulfo-urée* $C^3H^7\text{-AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^7H^7}{CAz}$, qui fond à 113°.

Avec l'allylsénévol, il a obtenu :

L'*allyléthylcyanosulfo-urée* $C^3H^5\text{-AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{CAz}$, qui fond à 63°,2.

L'*allylpropylcyanosulfo-urée* $C^3H^5\text{-AzH CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^3H^7}{CAz}$, qui fond à 57°.

La *diallylcyanosulfo-urée* $C^3H^5\text{-AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^3H^5}{CAz}$, qui fond à 52°,4.

L'*allylbenzylcyanosulfo-urée* $C^3H^5\text{-AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^7H^7}{CAz}$, qui fond à 116°.

Avec le phénylsénévol, on a obtenu :

La *phénylméthylcyanosulfo-urée* $C^6H^5\text{-AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CAz}$, qui fond à 185-186°.

La *phényléthylcyanosulfo-urée* $C^6H^5\text{--AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{CAz}$, qui fond à 144°.

La *phénylpropylcyanosulfo-urée* $C^6H^5\text{-AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^3H^7}{CAz}$, qui fond à 108°.

La *phénylallylcyanosulfo-urée* $C^6H^5\text{·AzH-CS·Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^3H^7}{CAz}$, qui fond à 100°.

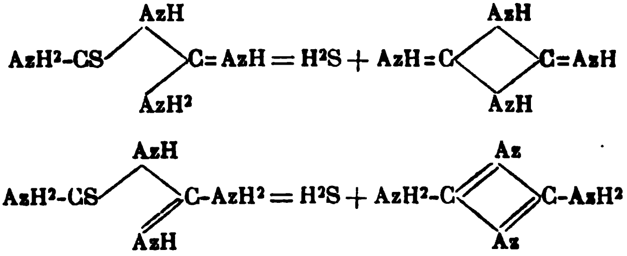
La *phénylbenzylcyanosulfo-urée* $C^6H^5\text{-AzH-CS-Az}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^7H^7}{CAz}$, qui fond à 182°.

L'auteur a remarqué que la différence entre les points de fusion des isomères diminue quand le poids moléculaire augmente.

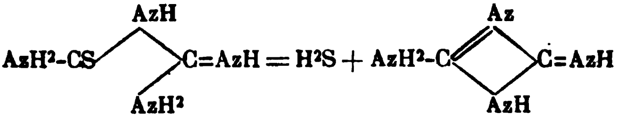
L. BV.

**Désulfuration de la triphénylguanylsulfo-urée; contribution à l'étude de la dicyanodiamide; B. RATHKE** et **R. OPPENHEIM** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1668). — Quand on désulfure la *guanylsulfo-urée* $AzH^2$-CS-AzH-C(AzH)-$AzH^2$ on la transforme en dicyanodiamide, et il se sépare une molécule d'hydrogène sulfuré. Cette réaction s'explique aussi bien par les trois schémas suivants :

$$AzH^2\text{-}CS\text{-}AzH\text{-}C(AzH)\text{-}AzH^2 = CAz\text{-}AzH\text{-}C(AzH)\text{-}AzH^2 + H^2S$$


AzH
AzH²-CS
C=AzH = H²S + AzH=C
C=AzH
AzH²
AzH
AzH
AzH²-CS
C-AzH² = H²S + AzH²-C
C-AzH²
AzH
Az
Az

et même


AzH
AzH²-CS
C=AzH = H²S + AzH²-C
C=AzH
AzH²
Az
AzH

L'auteur part d'une triphénylguanylsufo-urée, à laquelle il avait primitivement assigné la constitution :

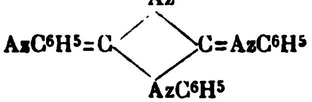
$$AzHC^6H^5\text{-}CS\text{-}AzC^6H^5\text{-}C(AzH)\text{-}AzHC^6H^5;$$

il préfère aujourd'hui la formule

$$AzHC^6H^5\text{-}CS\text{-}AzH\text{-}C(AzC^6H^5)\text{-}AzHC^6H^5.$$

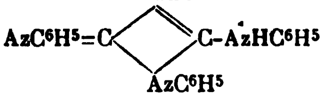
La triphényldicyanodiamide obtenue aura donc comme constitution

I


Az
AzC⁶H⁵=C
C=AzC⁶H⁵
AzC⁶H⁵

ou

II

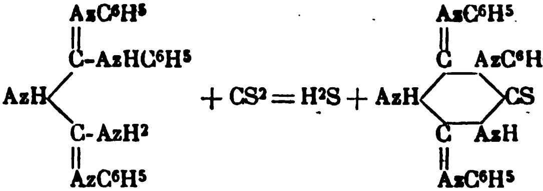

AzH
AzC⁶H⁵=C
C-AzHC⁶H⁵
AzC⁶H⁵

Ces deux formules ne diffèrent que par la position d'un atome d'hydrogène, elles donnent les mêmes dérivés.

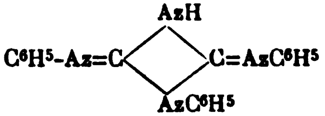
Si l'on fait la désulfuration en présence d'ammoniaque, on obtient une *triphénylbiguanide* :

$$AzHC^6H^5\text{-}CS\text{-}AzH\text{-}C(AzC^6H^5)\text{-}AzHC^6H^5 + AzH^3 = H^2S + AzHC^6H^5\text{-}C(AzH)\text{-}AzH\text{-}C(AzC^6H^5)\text{-}AzHC^6H^5$$

Si l'on opère cette même désulfuration en présence d'un sulfocyanate, il se produit une *triphénylthioamméline*. On obtient la même base quand on traite la *triphénylbiguanide* par le sulfure de carbone :



*Triphényldicarbimide.* — L'auteur appelle ainsi le produit de la désulfuration de la *triphénylguanylsulfo-urée* par l'oxyde mercurique en suspension dans l'alcool :



Il faudrait, à notre avis, dire *dicarbodiimide*, et non pas dicarbimide. Cette substance fond à 70-74° quand on la chauffe rapidement; à 120° quand on la chauffe lentement, ce qui tient à ce qu'elle contient une molécule d'alcool de cristallisation.

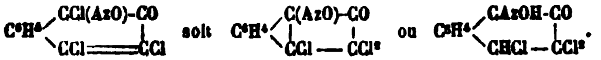
On obtient le même produit en chauffant au bain d'huile à 176-180° de la diphénylguanidine.

*Triphénylbiguanide.* Ce corps, dont nous avons indiqué la préparation, fond à 138°.

On peut aussi l'obtenir en chauffant un mélange de phénylcyanamide et de diphénylguanidine.

Le sulfure de carbone la transforme en une *triphénylthioamméline* qui fond à 238°. L. BV.

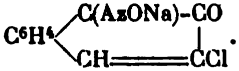
**Action du chlore sur les quinonoximes (nitrosophénols); Th. ZINCKE et L. SCHMUNK** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **257**, p. 133 à 155). — Après les résultats fournis à M. Zincke et à quelques-uns de ses collaborateurs par l'action du chlore sur les quinones, les phénols et les amidophénols, il était intéressant de voir celle du chlore sur les quinonoximes ou nitrosophénols qui, dans certaines réactions, fonctionnent comme renfermant les groupes AzO et OH, dans d'autres comme renfermant CO et C=AzOH. On peut donc prévoir deux modes d'action du chlore. Ainsi la β-naphtoquinone-α-oxime pourra donner comme produit (à la fois de substitution et d'addition) les composés



$$C^6H^4\Big\langle\begin{array}{l}CCl(AzO)\text{-}CO\\ CCl{=\!=}CCl\end{array}\quad\text{soit}\quad C^6H^4\Big\langle\begin{array}{l}C(AzO)\text{-}CO\\ CCl-CCl^2\end{array}\quad\text{ou}\quad C^6H^4\Big\langle\begin{array}{l}CAzOH\text{-}CO\\ CHCl-CCl^2\end{array}.$$

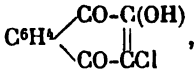
Action du chlore sur la β-naphtoquinone-α-oxime.— Tandis que le brome donne immédiatement un produit d'addition avec cette oxime, d'après M. Brœmme (*Bull.*, t. 49, p. 1007), le chlore agit d'abord par substitution, conformément à ce qui a lieu avec la β-naphtoquinone.

On fait passer le chlore en quantité théorique (obtenu avec une quantité convenable de $MnO^2$) dans une solution froide de l'oxime dans 7 ou 8 parties de chloroforme; la chloro-quinonoxime se sépare du jour au lendemain en petites aiguilles rouges, fusibles à 167-168° en se boursouflant, solubles à chaud dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique; solubles sans altération dans $SO^4H^2$. Sa solution alcoolique chaude, additionnée de soude, se colore en vert, et donne par le refroidissement des lamelles vertes, très peu solubles, du sel de sodium $C^{10}H^5ClOAzONa$, soit

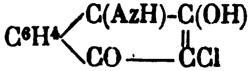
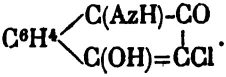


$$C^6H^4\Big\langle\begin{array}{l}C(AzONa)\text{-}CO\\ CH{=\!=}CCl\end{array}.$$

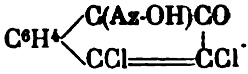
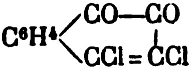
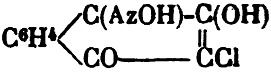
Si l'on fait bouillir la chloroxime en solution acétique avec HCl concentré, on la convertit en *chloroxy-β-naphtoquinone*



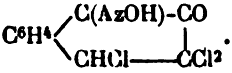
$$C^6H^4\Big\langle\begin{array}{l}CO\text{-}C(OH)\\ CO\text{-}CCl\end{array},$$

fusible à 214-215° et cristallisable dans l'acide acétique. L'acide sulfurique concentré produit à chaud la même transformation; néanmoins, si on ne dépasse pas 90°, la réaction va moins loin et fournit l'*imide*  $C^6H^4\Big\langle\begin{array}{l}C(AzH)\text{-}C(OH)\\ CO-CCl\end{array}$ de la chloroxy-α-naphtoquinone, par suite de la transposition moléculaire du dérivé de la β-quinone, produit en premier lieu  $C^6H^4\Big\langle\begin{array}{l}C(AzH)\text{-}CO\\ C(OH){=}CCl\end{array}$. L'imide α cristallise dans l'alcool ou l'acide acétique en aiguilles brunes qui fondent à 179-180° en se décomposant.

L'acide azotique convertit la chloroxime en *chloro-β-naphtoquinone*.

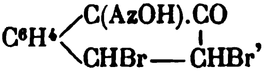
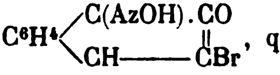
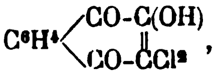
*Dichloro-β-naphtoquinone-α-oxime*  $C^6H^4\left<\begin{matrix}C(Az\text{-}OH)CO\\ \vert \\ CCl=\!=\!=CCl\end{matrix}\right.$. — Elle n'a pas été obtenue directement, mais par soustraction de HCl au dérivé d'addition trichloré. On dissout celui-ci dans l'alcool méthylique et on y ajoute de la potasse en léger excès; le sel potassique de la dichloroxime se sépare en petites aiguilles vertes, qu'on décompose par HCl. La dichloroxime cristallise par refroidissement dans l'acide acétique en aiguilles brillantes, d'un jaune d'or, fusibles avec décomposition à 166°. L'acide azotique la convertit en *dichloro-α-naphtoquinone*  $C^6H^4\left<\begin{matrix}CO-CO\\ \vert \\ CCl=CCl\end{matrix}\right.$, qui cristallise dans le chloroforme additionné d'un peu de benzine en tables ou en aiguilles rouges, fusibles à 184-185°. Chauffée avec $SO^4H^2$, elle donne HCl et la *β-chloroxy-α-naphtoquinoxime*  $C^6H^4\left<\begin{matrix}C(AzOH)-C(OH)\\ \Vert \\ CO-\!-\!-CCl\end{matrix}\right.$, cristallisable dans l'alcool aqueux en aiguilles d'un jaune d'or, qui fondent à 187-188°, comme le produit décrit tout récemment par M. Kostanecki sous le nom *chloronitrosonaphtorésorcine*, et qu'il a obtenu par l'action de l'hydroxylamine sur la β-chloroxy-α-naphtoquinone.

*Trichloro-β-cétonhydronaphtaline-α-oxime*



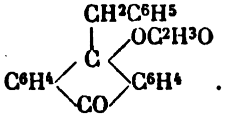
$$C^6H^4\left<\begin{matrix}C(AzOH)-CO\\ \vert \\ CHCl-\!-\!-CCl^2\end{matrix}\right..$$

— Cette combinaison s'obtient très aisément en saturant de chlore sec une solution chloroformique de β-naphtoquinonoxime. Elle se sépare du jour au lendemain en aiguilles incolores, qu'on purifie par cristallisation dans la benzine. Elle fond à 185-186° en se boursouflant.

De ce qui précède, il suit que l'action du chlore sur la naphtoquinonoxime est toute différente de celle du brome. Les auteurs ont donc cru devoir répéter les expériences de M. Brœmme, et sont arrivés sur divers points à des résultats différents. Ainsi, d'après ce dernier, le dibromure  $C^6H^4\left<\begin{matrix}C(AzOH).CO\\ \vert \\ CHBr-CHBr\end{matrix}\right.$, ainsi que le dérivé monobromé  $C^6H^4\left<\begin{matrix}C(AzOH).CO\\ \Vert \\ CH-\!-\!-CBr\end{matrix}\right.$, qui en dérive par soustraction de HBr, fournissent, lorsqu'on les fait bouillir avec de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique, la bromonaphtoquinone, fusible à 200-201°; les auteurs, par contre, ont observé que cette dernière réaction donne naissance à la *chloroxy-α-naphtoquinone*  $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}C(OH)\\ \| \\ CO\text{-}CCl^2\end{matrix}\right.$, fusible à 214-215°, qui résulte évidemment de l'action de HCl sur la bromoxynaphtoquinone, transformation qui s'effectue aisément d'après les recherches de MM. Zincke et Gerland (*Bull.*, t. **49**, p. 806). L'action de $SO^4H^2$, au lieu de HCl, fournit naturellement la bromoxynaphtoquinone, fusible à 196-197°. ED. W.

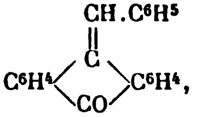
**Sur le benzyloxanthranol** ; **C. BACH** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1567). — L'auteur a préparé, dans le but d'établir sa formule de constitution, les dérivés suivants du benzyloxanthranol:

*Acétylbenzyloxanthranol*



On l'obtient en faisant bouillir pendant vingt minutes une partie de benzyloxanthranol avec 1.5 à 2 parties d'acétate de sodium et 4.5 parties d'anhydride acétique. Aiguilles jaunâtres, fusibles à 281°.

*Déhydrobenzyloxanthranol*

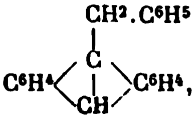


On l'obtient d'après Lévi en chauffant le benzyloxanthranol avec de l'acide sulfurique concentré à 70°. L'auteur a constaté qu'à 100° ou par des traitements répétés il ne se forme pas d'autres produits de condensation.

Cette combinaison donne, par l'action de brome, en solution dans le sulfure de carbone un produit d'addition, cristallisant dans la benzine en aiguilles jaunes, fusibles à 148°.

En chauffant longtemps celui-ci avec de l'alcool additionné d'eau, il se forme un produit de substitution cristallisant dans l'alcool en aiguilles jaunes fusibles à 254°.

*γ-Benzylanthracène*



On chauffe une partie de benzyloxanthranol, 0.5 à 1 partie de phosphore amorphe et sept parties d'acide iodhydrique pendant trois quarts d'heure dans un ballon muni d'un réfrigérant.

Le produit de la réaction lavé à l'eau est extrait par l'alcool bouillant d'où le benzylanthracène se sépare, par l'addition d'une petite quantité d'eau, sous la forme d'aiguilles fusibles à 119°.

Les solutions de benzylanthracène dans l'alcool, l'éther et la benzine sont douées d'une fluorescence bleue. Il fournit par l'action du brome sur sa solution sulfocarbonique un dérivé *monobromé* $C^{21}H^{15}Br$ qui cristallise dans la benzine en jolis prismes jaunes. Ce dérivé se décompose lorsqu'on le chauffe vers 113-114°. L'acide *benzylanthracène-monosulfoné* $C^{21}H^{15}SO^3H$ se forme par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le benzylanthracène à la température du bain-marie. Son *sel de baryum*, dont la solution aqueuse possède une fluorescence bleue, cristallise en aiguilles jaunâtres. F. R.

**Sur le bidioxyméthylène-indigo; C. LIEBERMANN et F. HABER** (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1566). — Les auteurs ont obtenu le *bidioxyméthylène-indigo* $(CH^2<\substack{O\\O}>C^6H^2<\substack{CO\\AzH}>C=)^2$ en dissolvant le nitropipéronal dans l'acétone et y ajoutant en léger excès une solution de soude caustique de 2 à 3 0/0. Il se précipite aussitôt des flocons violets, qui deviennent bleus après avoir été séchés; on obtient 60 à 70 0/0 du rendement théorique.

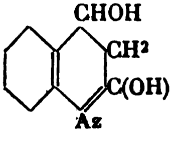
La combinaison en question est encore moins soluble que l'indigo dans tous les véhicules.

Elle se forme de même quand on remplace l'acétone par l'acide pyruvique et la lessive de soude par l'eau de baryte.

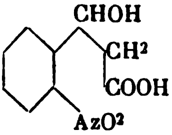
Les auteurs se reservent l'étude des nitro- et amidopipéronal.

F. R.

**Sur la paraméthoxydioxydihydroquinoléine et sur un nouveau cas d'isomérie stéréochimique; A. EICHENGRÜN et A. EINHORN** (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1489). — La dioxydihydroquinoléine

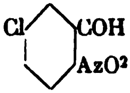


se prépare par réduction de l'acide orthonitrophényl-β-lactique

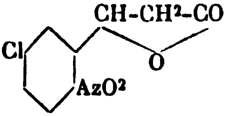


Cette combinaison possède une faible action antipyrétique. Les auteurs ont pensé augmenter cette action en introduisant dans la molécule un groupe $OCH^3$ en position para, comme il se trouve dans la molécule de la quinine.

Ils sont partis de l'*aldéhyde métachlorobenzoïque* qui, soumise à la nitration, donne l'aldéhyde nitrochlorée

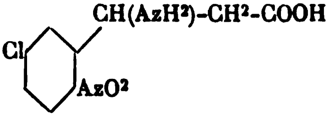


Cette aldéhyde, traitée par la réaction de Perkin (anhydride acétique et acétate de sodium), se transforme aisément en acide nitrochlorocinnamique correspondant. Cet acide fond à 174-175°; il forme avec l'acide bromhydrique un produit d'addition fondant à 142°,5-143°,5. Ce produit d'addition, neutralisé à froid par la soude, se transforme en une lactone fusible à 147°, qui possède toutes les propriétés d'une β-lactone. Elle doit donc avoir pour constitution



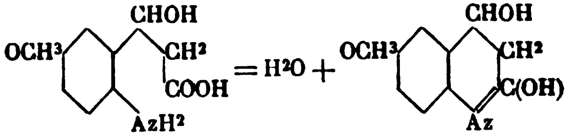
Cette lactone est transformée en sel de l'acide *orthonitrométachlorophényllactique* par ébullition avec les alcalis.

On peut aussi arriver à ce même acide orthonitrométachlorophényllactique en traitant l'acide formé par addition avec l'acide bromhydrique, par l'ammoniaque chaude. On obtient :

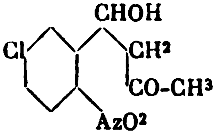


Cet acide est transformé en acide *orthonitrométachlorophényllactique* par ébullition avec l'acide sulfurique étendu. Si l'on fait bouillir la solution méthylique de l'acide chloré, qui fond à 152°, avec du méthylate de sodium, on le transforme en acide nitrométhoxylé qui fond à 106°.

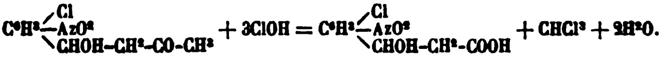
La réduction de cet acide par le sulfate ferreux et l'ammoniaque donne, avec un peu de paraméthoxycarbostyrile, la paraméthoxydioxydihydroquinoléine



On peut préparer l'acide *orthonitrométachlorophényl-β-lactique* d'une manière toute différente en partant de l'acétone



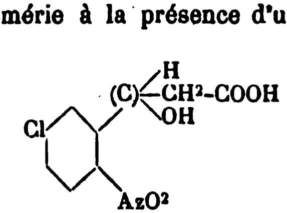
qui prend naissance par condensation de l'aldéhyde *orthonitrométachlorobenzoïque* avec l'acétone. Quand on chauffe cette combinaison, qui fond à 106,5-107°,5, avec un hypochlorite, elle se transforme en chloroforme et acide orthonitrométachlorophényllactique



$$\mathrm{C^6H^3}\begin{cases}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{AzO^2}\\ \mathrm{CHOH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3}\end{cases} + \mathrm{3ClOH} = \mathrm{C^6H^3}\begin{cases}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{AzO^2}\\ \mathrm{CHOH\text{-}CH^2\text{-}COOH}\end{cases} + \mathrm{CHCl^3} + \mathrm{2H^2O}.$$

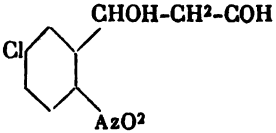
Or, l'acide ainsi obtenu est différent de celui dont nous avons décrit précédemment la préparation; il fond à 156°. Les deux acides isomères se différencient par leurs solubilités et les constantes de leurs dérivés immédiats.

Les deux acides ont le même poids moléculaire. Les auteurs rapportent cette isomérie à la présence d'un atome de carbone asymétrique



Ils admettent qu'il y a un isomère stable et un autre instable. Ils ont pu avoir tantôt l'un, tantôt l'autre en partant du même produit.

Si, au lieu de condenser l'aldéhyde orthonitrométachlorobenzzoïque avec l'acétone, on la condense avec l'aldéhyde lactique, on obtient l'aldéhyde de l'acide en question :



L'oxydation de cette aldéhyde par l'oxyde d'argent donne un acide qui se trouve identique avec celui préparé à l'aide de l'acide nitrocinnamique ; si on oxyde cette même aldéhyde par l'hypochlorite de sodium, c'est l'isomère obtenu à l'aide de l'acétone qui prend naissance, et c'est la combinaison la moins stable.

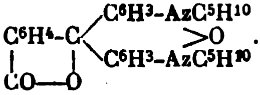
L. BV.

**Sur quelques bases pipéridiques ; E. LELLMANN et M. BÜTTNER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1388). — L'un des deux auteurs a déjà montré (*Bull.*, t. **48**, p. 318) que les noyaux aromatiques substitués par des halogènes réagissent sur la pipéridine, même quand ils ne sont pas substitués par des groupes $AzO^2$, à condition qu'on chauffe le mélange des deux corps en tube scellé à 250°.

Il a obtenu par cette méthode l'*α-naphtylpipéridine* tertiaire $C^5H^{10}AzC^{10}H^7$. Cette base est liquide et distille à 185-190° sous une pression de 5 à 10 millimètres de mercure.

Il a obtenu de même la *β-naphtylpipéridine*, qui fond à 57-58° ; l'*anthracylpipéridine* $C^5H^{10}AzC^{14}H^9$, qui forme des aiguilles jaunes ; la *phénanthrylpipéridine* $C^5H^{10}AzC^{14}H^9$, qui fond à 113°, la *paranitro-α-naphtylpipéridine*, qui fond à 77°.

On sait que la fluorescéine se combine aux bases secondaires de la série grasse avec formation de rhodamines ; on obtient de même avec la pyridine une rhodamine de constitution :



Le chlorhydrate de cette base est d'un rouge violacé. L. BV.

**Sur des bases β-méthylpipéridiques ; E. LELLMANN et M. BÜTTNER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1388). — Nous venons de voir dans le mémoire précédent que l'on pouvait obtenir des pipéridines tertiaires par l'action des noyaux aromatiques halogénés sur la pipéridine. Si cette dernière est substituée par un groupe méthyle en position α, cette réaction devient beaucoup plus difficile à produire. C'est ce qui résulte d'expériences de M. Otto Müller. Si, au lieu de l'α-méthyl-, on prend la β-méthylpipéridine, cette réaction se passe plus facilement que pour l'isomère α, mais plus difficilement qu'avec la pipéridine elle-même.

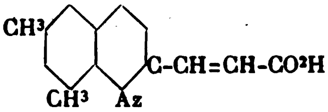
*Paranitrophényl-β-méthylpipéridine* $AzO^2C^6H^4.AzC^5H^9CH^3$. — Ce corps prend naissance quand on chauffe à l'ébullition un mélange de benzine paranitrochlorée et de β-méthylpipéridine ; il forme de belles aiguilles jaunes, fondant à 61° et possédant une fluorescence bleu clair.

Son *chloraurate* $C^{12}H^{16}Az^2O^2.HCl.AuCl^3 + 2H^2O$ fond à 55°.

L'*orthoparadinitrophényl-β-méthylpipéridine* fond à 67°.

L. BV.

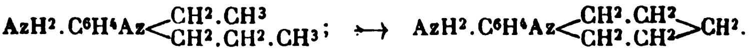
**Sur l'aldéhyde orthoparadiméthylquinoléine-α-carbonique; G. PANAJOTOW** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1471). — Cette aldéhyde prend naissance, suivant un procédé bien connu, quand on oxyde par le permanganate de potassium l'acide *orthoparadiméthylquinoléine-α-acrylique*



Cette aldéhyde, cristallisée dans l'éther de pétrole, fond à 107°.

L. BV.

**Formation de matières colorantes au moyen de la tétrahydroquinoléine; E. LELLMANN et H. BOYE** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1374). — L'un des auteurs et Geller ont précédemment montré que la p.-amidophénylpipéridine fournit toutes les réactions colorées de la p.-amidodiméthylaniline et de ses homologues. Ils ont supposé que la base en question se forme au moyen de l'amido-éthylpropylamine par la soudure des deux résidus alcooliques :

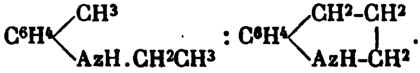


$$AzH^2.C^6H^4Az<\begin{matrix}CH^2.CH^3\\CH^2.CH^2.CH^3\end{matrix}; \longrightarrow AzH^2.C^6H^4Az<\begin{matrix}CH^2.CH^2\\CH^2.CH^2\end{matrix}>CH^2.$$

Ils ont fait dans le même ordre d'idées des recherches pour examiner jusqu'à quel point la p.-diamidodiphénylpipérazine possède les caractères d'une p.-diamine. Cette base donne des matières colorantes, mais il paraîtrait qu'une de ses chaînes seulement est susceptible d'oxydation.

Dans ces deux cas, la soudure doit être déterminée par le résidu alcoolique lié à l'atome d'azote, tandis que dans le cas qui fait l'objet de ce mémoire un résidu alcoolique est lié au noyau benzénique.

Si l'on considère, en effet, que dans la mono-éthylorthotoluidine, qui se comporte comme la diméthylaniline, il se forme par élimination de 2 atomes d'hydrogène une soudure entre les deux résidus alcooliques, on arrive à la formule de la tétrahydroquinoléine.

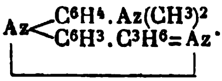


$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\ AzH.CH^2CH^3\end{array}\right. : C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH^2\text{-}CH^2\\ \quad\quad\;|\\ AzH\text{-}CH^2\end{array}\right..$$

Cette observation a conduit les auteurs à examiner si la tétrahydroquinoléine ne serait pas susceptible de fournir les mêmes réactions colorées que la diméthylaniline, et leurs recherches ont justifié cette manière de voir. Elles se sont bornées jusqu'ici à constater la formation d'indamines et de dérivés azoïques de la tétrahydroquinoléine; un travail de Bamberger sur le même sujet les engage à communiquer les résultats obtenus jusqu'ici.

Lorsqu'on ajoute à une solution refroidie de chlorhydrates de tétrahydroquinoléine et d'amidodiméthylaniline la quantité théorique d'une solution de bichromate de potassium, la liqueur prend une coloration vert intense; il en est de même lorsqu'on abandonne ou qu'on chauffe modérément les chlorhydrates de nitrosodiméthylaniline et de tétrahydroquinoléine en solution aqueuse.

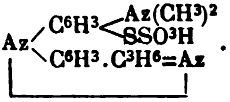
Il se forme, dans les deux cas, une *indamine* qui doit être représentée par la formule



$$Az\left\langle\begin{array}{l}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\ C^6H^3.C^3H^6{=}Az\end{array}\right..$$

Cette substance possède tous les caractères des indamines; elle en diffère seulement par le fait qu'elle se transforme d'elle-même en solution aqueuse et, par une réduction intramoléculaire, en une *leucobase*. Cette dernière fournit de nouveau, par oxydation, la matière colorante.

Les auteurs ont encore préparé une autre indamine qui, d'après les recherches de Bernthsen sur un sujet analogue, devait être plus stable et plus facile à isoler. C'est celle qu'on obtient par oxydation du chlorhydrate de tétrahydroquinoléine et de l'acide amidodiméthylaniline-thiosulfonique. Cette indamine, qui doit avoir pour formule de constitution



$$\mathrm{Az}\begin{cases}\mathrm{C^6H^3}\begin{cases}\mathrm{Az(CH^3)^2}\\ \mathrm{SSO^3H}\end{cases}\\ \mathrm{C^6H^3.C^3H^6{=}Az}\end{cases}.$$

n'est pas stable non plus et se transforme en une leucobase.

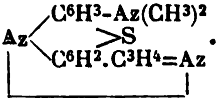
Lorsqu'on traite à chaud la tétrahydro-indamine par le zinc en poudre et l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène sulfuré ait cessé, on obtient un liquide incolore qui, par addition de perchlorure de fer, laisse déposer une matière colorante bleue présentant tous les caractères d'une thionine et que l'auteur appelle *bleu tétrahydré*. Il est probable que, dans ce cas, la tétrahydro-indamine se transforme d'abord en leucobase de dihydro-indamine, qui passe immédiatement par élimination d'acide sulfureux en leucobase de *bleu dihydré*, lequel est ensuite réduit en *bleu tétrahydré*.

Quoi qu'il en soit, le bleu en question, qui ressemble comme nuance au bleu méthylène, est beaucoup plus stable que la tétrahydro-indamine.

Comme on le sait, le sulfate de tétraméthylindamine par ébullition avec l'eau se transforme en leucobase du bleu méthylène avec formation d'acide sulfurique :

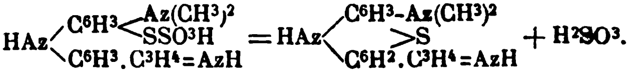
$$\mathrm{C^{16}H^{19}Az^3S^2O^3 + H^2O = C^{16}H^{19}Az^3S + H^2SO^4}.$$

Les auteurs ont soumis la leucobase de la dihydro-indamine au même traitement, et ils ont obtenu une nouvelle leucobase qui leur a donné par oxydation une matière colorante bleue, dont la formule doit être



$$\mathrm{Az}\begin{cases}\mathrm{C^6H^3\text{-}Az(CH^3)^2}\\ \qquad >\mathrm{S}\\ \mathrm{C^6H^2.C^3H^4{=}Az}\end{cases}.$$

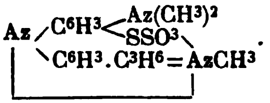
La leucobase elle-même se forme d'après l'équation



$$\mathrm{HAz}\begin{cases}\mathrm{C^6H^3}\begin{cases}\mathrm{Az(CH^3)^2}\\ \mathrm{SSO^3H}\end{cases}\\ \mathrm{C^6H^3.C^3H^4{=}AzH}\end{cases} = \mathrm{HAz}\begin{cases}\mathrm{C^6H^3\text{-}Az(CH^3)^2}\\ \qquad >\mathrm{S}\\ \mathrm{C^6H^2.C^3H^4{=}AzH}\end{cases} + \mathrm{H^2SO^3}.$$

Ce bleu (bleu dihydré) se distingue du précédent par une nuance plus noirâtre et une intensité moins grande ; en outre, sa leucobase s'oxyde à peine à l'air.

Les auteurs ont encore oxydé la méthyltétrahydroquinoléine (kairoline) en présence de l'acide amidodiméthylaniline-thiosulfoné et ont obtenu une indamine de la formule



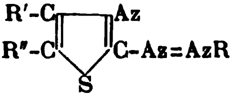
Cette indamine paraît plus stable que les précédentes, car on peut la faire cristalliser dans l'eau.

Enfin, la tétrahydroquinoléine a été traitée par une série de sels diazoïques.

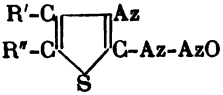
F. R.

**Sur les diazothiazols et leurs transformations; A. HANTSZCH** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1476). — Les amidothiazols se laissent aisément diazoter quand on traite une solution aqueuse d'un de leurs sels par le nitrite de sodium. Les diazoïques qui prennent naissance se transforment en thiazols par ébullition avec l'alcool et se combinent aux phénols et aux amines aromatiques en donnant des matières colorantes azoïques.

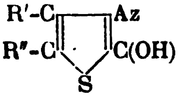
M. Wohmann a même trouvé que certains diazothiazols non seulement peuvent être obtenus à l'état de sel,

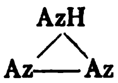


mais aussi à l'état d'hydrate, ou peut-être de son tautomère :



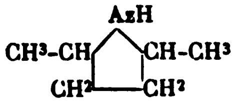
Cet hydrate, traité par les acides halogénés, se transforme aisément en *thiazols halogénés*, ou, en variant les conditions, en *méso-oxythiazols*



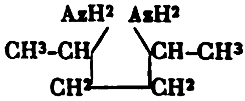
M. Wohmann a également trouvé que les diazothiazols, au contact de l'alcool, étaient susceptibles de se transformer, en perdant de l'acide nitreux, en dérivés azimidés colorés. Le groupe Az $=$ AzOH se transformerait en  avec deux noyaux de thiazol.

L. BV.

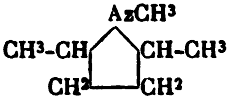
**Sur la diméthylpyrrolidine et le diamidohexane; J. TAFEL** et **A. NEUGEBAUER** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1544). —L'acétonylacétone donne une dihydrazone avec la phénylhydrazine qui, soumise à la réduction, donne naissance à deux bases :



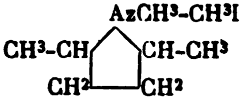
et



La pyrrolidine se combine avec l'iodure de méthyle et donne successivement

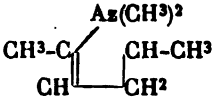


qui bout à 115-116° et



qui fond à 255-256°.

Ce dernier corps, fondu avec la potasse, fournit une base tertiaire $C^6H^{16}Az$ qui doit être

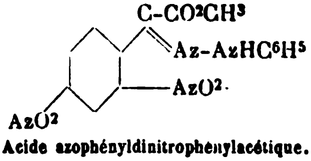


Quand on chauffe à feu nu le chlorhydrate de diamidohexane, on le transforme en chlorhydrate de diméthylpyrrolidine.

Cette diméthylpyrrolidine fournit un dérivé nitrosé huileux, bouillant à 135° sous une pression de 60 millimètres.

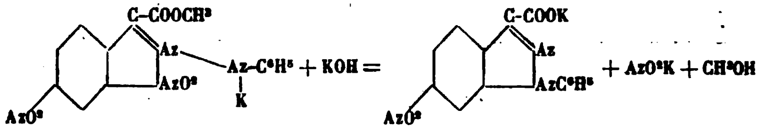
La réduction la transforme en une hydrazine qui fournit elle-même une tétrazone distillable fondant à 43°. L. BV.

**Isomérie chez l'hydrazone de l'acide orthonitrophénylglyoxylique; H. C. FEHRLIN** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1574). — L'éther dinitrophénylacétique réagit sur le chlorhydrate de diazobenzine en donnant un dérivé azoïque. Quand on tente de saponifier cet éther azoïque par la potasse, il y a départ de nitrite de potassium et formation d'un sel de potassium d'un acide mononitré. L'auteur explique cette réaction par la formule suivante :

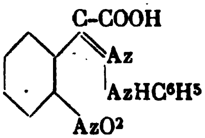


Acide azophényldinitrophénylacétique.

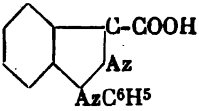
Le sel de potasse de cet acide se décompose suivant le schéma :



On pouvait s'attendre à ce que l'éther orthonitrophénylglyoxylique fournirait une hydrazone :



susceptible de fournir une condensation analogue et de donner la combinaison :



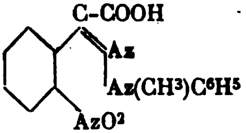
Il n'en est rien ; quand on traite une solution alcoolique de cette hydrazone par une solution froide de potasse ou de soude, il se fait un sel qui, traité par l'acide sulfurique, régénère un *acide isomère de l'hydrazone de l'acide orthonitrophénylglyoxylique.* Il n'y a donc pas eu départ d'acide nitreux.

Dans le but d'éclaircir cette isomérie, l'auteur a recherché si elle pouvait se présenter avec des corps auxquels peut être rattaché l'acide orthonitrophénylglyoxylique, tels que l'aldéhyde benzylique ou l'acétophénone. Ces recherches ne le conduisirent pas à de nouvelles isoméries, de même que celles entreprises avec l'*acide métanitrophénylglyoxylique.* Cette hydrazone fond à 174-175°.

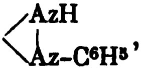
L'auteur prépare l'acide orthonitrophénylglyoxylique en traitant le chlorure d'orthonitrobenzoyle par le cyanure d'argent sec et pulvérulent. Il faut chauffer le mélange en tube scellé à 100° pendant vingt-quatre heures au moins. On transforme ensuite le nitrile en amide en le traitant par l'acide chlorhydrique concentré. Cette amide fond à 189° ; la potasse la transforme aisément en sel de potassium, conduisant à un acide fondant à 47°, qui est l'acide *orthonitrophénylglyoxylique.* Son hydrazone fond à 165-166° et forme de beaux cristaux d'un rouge de rubis.

Si l'on dissout cette hydrazone dans la potasse et qu'on la reprécipite par un acide, on obtient un isomère en aiguilles jaunes, fondant à 189-190°.

La solubilité des deux isomères dans les alcalis aqueux est très différente, le second étant beaucoup moins soluble que le premier Si au lieu de faire l'hydrazone on fait la méthylhydrazone

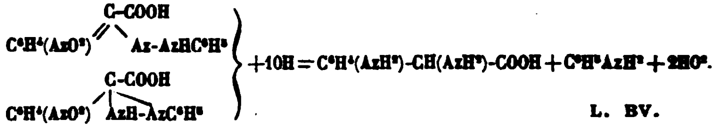


qui fond à 141-142°, il n'y a pas de transformation analogue.

L'auteur explique cette isomérie en admettant que $=Az-AzH-C^6H^5$ s'est transformé en , ce qui correspondrait aux isoméries des benzaldoximes observés par M. Beckmann.

Cette hypothèse est appuyée par ce fait que les deux isomères soumis à la réduction se transforment l'un et l'autre en aniline et acide *amidophénylamido-acétique* qui perd de l'eau pour donner un anhydride, l'amido-oxindol de Baeyer

ou



$$+10H = C^6H^4(AzH^2)\text{-}CH(AzH^2)\text{-}COOH + C^6H^5AzH^2 + 2HO^2.$$

L. BV.

**Remarques sur un mémoire de M. Anschütz sur la citraconanile et la lactone pyranilpyroïque; A. REISSERT** (*D. ch.* G., t. **22**, p. 1620). — Article de polémique en réponse à celui de M. Anschütz (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 887). L'auteur n'est pas convaincu par les expériences de son contradicteur et maintient ses dires. L. BV.

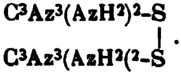
**Sur la mélamine; B. RATHKE** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1675). — Klason a montré que quand on chauffe le mélam avec de la soude on le transforme en amméline; si l'on remplace la soude par de l'ammoniaque et que l'on chauffe à 150° en tube scellé, on obtient de la *mélamine*

$$C^6Az^6(AzH^2)^4AzH + AzH^3 = 2C^3Az^3(AzH^2)^3.$$

Quand on traite par l'eau de brome la thioamméline

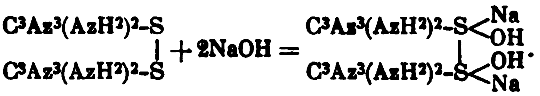
$$C^3Az^3(AzH^2)^2SH,$$

on la transforme en *dithiammélide*



$$\begin{array}{l} C^3Az^3(AzH^2)^2\text{-}S \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^3Az^3(AzH^2(^2\text{-}S \end{array}.$$

Ce produit n'est pas altéré par les alcalis auxquels il se combine en donnant

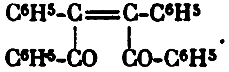


$$\begin{array}{l} C^3Az^3(AzH^2)^2\text{-}S \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C^3Az^3(AzH^2)^2\text{-}S \end{array} + 2NaOH = \begin{array}{l} C^3Az^3(AzH^2)^2\text{-}S{<}^{Na}_{OH} \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C^3Az^3(AzH^2)^2\text{-}S{<}^{OH}_{Na} \end{array}.$$

Les acides le décomposent en thioamméline, amméline et soufre ; la poudre de zinc réduit sa solution alcaline en thioamméline.

L'auteur termine par des considérations théoriques sur les mélamines substituées isomères, pour lesquelles nous renvoyons au mémoire original. L. BV.

**Sur les produits de condensation de l'α-acétylpyrrol et du benzile ; A. ANGELI** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1355). L'auteur a récemment démontré en collaboration avec M. G. Magnanini (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 853; *Bull.*, 3e s., t. **2**, p. 421) que celui des oxylépidènes qui cristallise en aiguilles est identique au dibenzoylstilbène :



$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}C{=\!=}C\text{-}C^6H^5 \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \\ C^6H^5\text{-}CO \quad CO\text{-}C^6H^5 \end{array}.$$

Récemment aussi MM. Japp et Klingemann (*Bull.*, 3e sér., t. **2**, p. 648) ont annoncé la formation, par condensation des α-dicétones avec les acétones grasses et aromatiques, des corps analogues aux oxylépidènes.

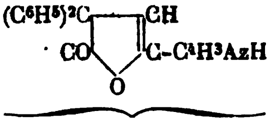
L'auteur a voulu rechercher si les cétones de la série du pyrrol, l'α-acétylpyrrol, par exemple, pourraient donner des condensations analogues.

Quand on chauffe au bain-marie un mélange intime de molécules égales d'α-acétylpyrrol et de benzile avec une lessive de potasse concentrée, on obtient deux composés : l'un fond à 184° et a pour composition $C^{20}H^{15}AzO^2$; l'autre est un acide, fond à 216° et a pour formule $C^{20}H^{15}AzO^3$.

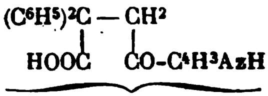
$$\underbrace{C^{14}H^{10}O^2}_{\text{Benzile.}} + \underbrace{C^6H^7AzO}_{\text{Pyrrylméthylcétone.}} = H^2O + C^{20}H^{15}AzO^2,$$

$$C^{20}H^{15}AzO^2 + KOH = C^{20}H^{16}KAzO^3.$$

L'auteur, s'appuyant sur la constitution assignée aux corps analogues obtenus par MM. Japp et Klingemann, représente les produits qu'il a eus entre les mains par les schémas :



Diphénylpyrrylcrotolactone.



Acide α-diphényl-β-pyrroyl-propionique.

On ne comprend pas du tout par quel mécanisme les deux groupes $C^6H^5$, qui, dans le benzile, tiennent chacun à un atome de carbone différent, se trouvent, après la réaction, unis au même atome de carbone.

La *méthylpyrrylcétone* se condense aisément avec l'oxalate d'éthyle en donnant l'éther éthylique d'un acide *α-pyrroylpyruvique*.

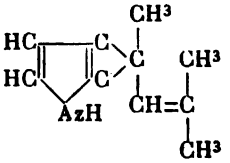
$$C^4H^3AzH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}COOC^2H^5.$$

Cet éther fond à 123°. L. BV.

**Action de l'acétone sur le pyrrol ; M. DENNSTEDT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1370). — Ce travail a été commencé en collaboration avec M. Zimmermann (*Bull.*, t. **48**, p. 594, et t. **49**, p. 385) ; les produits de la réaction avaient été décrits, mais on ne connaissait pas leur poids moléculaire.

On a été conduit par la considération de ces poids moléculaires à donner à l'acétone-pyrrol la formule $C^{28}H^{36}Az^4 = 428$.

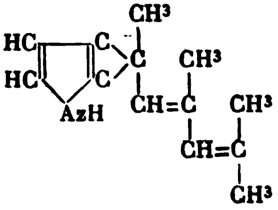
Quand on décompose l'acétone-pyrrol par la distillation sèche, on obtient du pyrrol, du c.-isopropylpyrrol et un dérivé pyridique de formule $C^{10}H^{13}Az$, bouillant vers 275°. Ce dernier est un produit de condensation du pyrrol et de l'oxyde de mésityle ; c'est le *mésitylpyrrol*



On obtient également une assez grande quantité d'un produit encore plus riche en carbone, bouillant de 300 à 305°. Ce corps donne un dérivé Az-acétylé bouillant au-dessus de 350°. Soumis à la réduction, il se transforme en une base de composition $C^{13}H^{19}Az$.

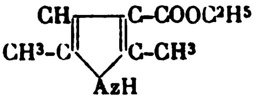
Cette base fournit un chlorostannite fusible à 170° ; elle bout à 274°.

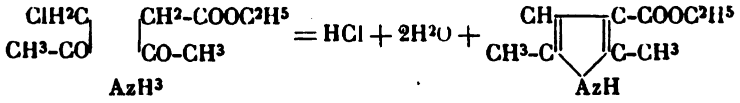
De la composition de cette base l'auteur conclut, pour le corps pyrrolique qui lui a donné naissance, la constitution :



Il la nomme *phoronepyrrol* et la base correspondante *phoronepyrroline*. L. BV.

**Nouveau procédé de synthèse de dérivés du pyrrol; A. HANTZSCH** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1474). — Quand on traite par l'ammoniaque aqueuse concentrée un mélange en proportions moléculaires d'éther acétylacétique et d'acétone monochlorée, il se dépose une huile brune. Traitée par l'acide chlorhydrique étendu, cette huile se dissout en partie, tandis que le reste se prend en une masse cristalline. On en retire des prismes fondant à 116-117° et constituant le 2.5-*diméthylpyrrol*-3-*carbonate d'éthyle*

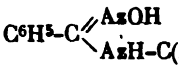




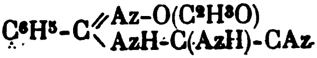
Cet éther est identique à celui que Knorr a obtenu au moyen de l'acide dicarbonique correspondant.

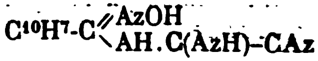
L'acide *diméthylpyrrolmonocarbonique*, chauffé avec de la chaux, perd une molécule d'acide carbonique et donne le 2.5-*diméthylpyrrol*, qui bout à 164°, et qui est différent du 2.4 *diméthylpyrrol*, qui bout à 171°. L. BV.

**Sur les produits d'addition de quelques amidoximes avec le cyanogène; O. NORDENSKIÖLD** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1462). — Quand on fait passer un courant de cyanogène dans une solution alcoolique de benzénylamidoxime, il se forme un produit d'addition

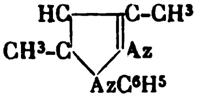

$$C^6H^5\text{-}C\begin{cases}\!/\!/ AzOH \\ \diagdown AzH\text{-}C(AzH)\text{-}CAz\end{cases}$$

en aiguilles incolores fondant à 116°. Quand on traite ce produit par l'acide chlorhydrique, il se fait du chlorhydrate de benzénylamidoxime et le cyanogène est remis en liberté.

Quand on chauffe à une douce chaleur le produit d'addition avec de l'anhydride acétique, il se forme un dérivé acétylé  $C^6H^5\text{-}C\begin{cases}\!/\!/ Az\text{-}O(C^2H^3O) \\ \diagdown AzH\text{-}C(AzH)\text{-}CAz\end{cases}$ qui fond à 96°.

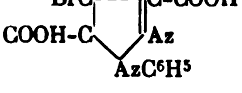
*La dicyano-β-naphténylamidoxime*  $C^{10}H^7\text{-}C\begin{cases}\!/\!/ AzOH \\ \diagdown AH.C(AzH)\text{-}CAz\end{cases}$ s'obtient de même et fond à 118-119°; son dérivé acétylé est amorphe et fond à 150°. L. BV.

**Sur quelques dérivés de l'Az-phénylpyrazol; L. BALBIANO** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1448). — Dans un précédent mémoire (*Bull.*, 3e série, t. **2**, p. 123), l'auteur décrit quelques composés bromés du phénylpyrazol. Dans l'intention d'obtenir un dérivé bromé de constitution connue, il est parti du 1-*phényl*-3.5-*diméthylpyrazol* obtenu par M. Combes au moyen de l'acétylacétone et de la phénylhydrazine

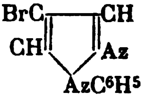


Il l'a oxydé par le permanganate de potassium et l'a transformé en un acide 1-*phényl*-3.5-*pyrazoldicarbonique*. Cet acide fond à 255-256° en se décomposant.

Traité par le brome à chaud en solution acétique, cet acide se transforme en un dérivé bromé



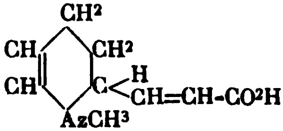
L'acide *bromopyrazoldicarbonique* ainsi obtenu fond à 244°, son sel ammoniacal fond à 190-192°. Quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion, il donne le 1-*phényl-4-bromopyrazol*



qui fond à 81° et bout à 293-295° en se décomposant partiellement. Le chloroplatinate fond à 160-170°.

Quand on traite par le brome le 1-*phényl*-3.5-*diméthylpyrazol*, on obtient en rendement théorique un dérivé bromé liquide, que l'oxydation transforme dans le même acide dicarbonique déjà décrit. L. BV.

**Relations entre la cocaïne et l'atropine ; A. EINHORN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1338). — M. Ladenburg a donné pour constitution à la tropine, ce produit de dédoublement de l'atropine : $C^5H^7\underset{\alpha}{(CH^2}-CH^2OH)AzCH^3$ (*Bull.*, t. **48**, p. 764); c'est une tétrahydropyridine, mais il n'a pas indiqué quelles étaient les doubles liaisons qui devaient disparaître. Le présent mémoire comblera cette lacune. L'auteur a démontré, dans un mémoire antérieur, que l'*anhydro-ecgonine* avait pour constitution :

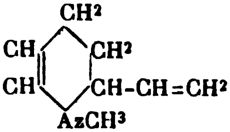


Or, quand on chauffe cette anhydro-ecgonine avec de l'acide chlorhydrique concentré à la température de 280° et pendant huit heures, il se forme une série de bases pyridiques, parmi lesquelles s'en trouve une qui possède un chloraurate fondant à 212°. Cette dernière est identique avec la *tropidine*. L'auteur a identifié les deux bases par la comparaison de leurs picrates, leurs chloro-aurates et leurs chloroplatinates.

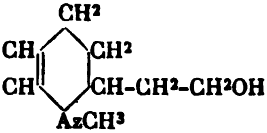
La tropidine est un produit de déshydratation de la tropine que M. Ladenburg représente par la formule

$$C^5H^7\underset{\alpha}{(CH}=CH^2)AzCH^3.$$

Cette synthèse au moyen de l'anhydroecgonine par perte de $CO^2$ lui donne comme constitution



et, par suite, à la tropine la constitution :



L. BV.

**Recherches sur la brésiline** (IV); **C. SCHALL** et **Ch. DALLE** (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1428; voyez *Bull.*, 3e série, t. 8, p. 861). — Les bromures des dérivés bromés de la brésiléine, traités par la poudre de zinc et l'acide acétique ou son anhydride, se transforment en di- ou tribromobrésiléine ou leurs dérivés acétylés. Les auteurs ont préparé ainsi tous les dérivés acétylés de la dibromobrésiléine, ainsi que les tribromo- et tétracétyltribromobrésiléines. Tous ces produits sont cristallisables.

Ils ont constaté en outre que l'éther tétraméthylique de la brésiline existe sous une modification amorphe dont l'indice de réfraction a été déterminé. Ce composé doit, d'après la formule de Lorentz, renfermer six liaisons doubles.

Le dérivé *dibromé de l'éther tétraméthylique* $C^{16}H^{8}Br^{2}(OCH^{3})^{4}O$ se présente sous la forme d'une poudre cristalline fusible vers 215°.

Le *dibromure de monobromotétraméthylbrésiline*

$$C^{16}H^{7}BrO(OCH^{3})^{4}Br^{2}$$

prend naissance par l'action de 10 parties de brome, en solution dans l'acide acétique cristallisable, sur 20 parties de l'éther tétraméthylique, en refroidissant au début, puis en portant peu à peu le mélange à la température de l'ébullition.

Il se forme en même temps dans cette réaction une substance cristalline rouge écarlate qui, d'après les analyses faites jusqu'ici, doit être considérée comme un isomère de l'éther tétrabromé $C^{16}H^{8}Br^{2}(OCH^{3})^{4}OBr^{2}$ déjà décrit.

Le nitrite de potassium ne réagit pas sur l'éther tétraméthylique.

Il réagit par contre sur la brésiléine pour donner naissance à la brésiline ; on obtient de cette manière 70 0/0 du poids de la brésiléine. D'après les recherches des auteurs il n'existe qu'une seule brésiléine.

L'hydroxylamine réagit sur la brésiléine avec formation d'une *dioxime* $C^{16}H^{10}O(OH)^2(AzOH)^2$.

La phénylhydrazine se combine avec la brésiléine, la réaction est accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque qui pourrait faire supposer l'existence d'un groupe alcoolique dans la brésiléine. La combinaison obtenue possède la formule :

$$C^{16}H^{12}O^4(Az^2H.C^6H^5) + 3H^2O.$$

F. R.

**Action du chlore sur l'hématoxyline et sur la matière extractive du bois de campêche ; W. MAC-FARLANE** et **P. CLARKSON** (*Chem. News*, t. **61**, p. 160). — On sait que lorsqu'on extrait la matière colorante du bois de campêche par l'ébullition en vase clos, on obtient une proportion moins grande de colorant que lorsque l'épuisement est fait en cuve ouverte. En étudiant la cause de cette différence, on a été amené à observer que l'emploi du chlore augmentait le pouvoir colorant de la matière extractive du campêche et que l'hématoxyline et l'hématéine avaient une valeur entièrement différente pour la teinture, suivant la manière dont on les employait.

Avant d'employer le bois de campêche on le mouille, et on l'abandonne en tas ; la masse s'échauffe et il se produit une fermentation dont le résultat pratique est un accroissement du pouvoir colorant. On sait que durant cette fermentation il se produit de l'hématéine.

Dans le but d'accroître le pouvoir colorant du bois de campêche, on a essayé l'action de divers oxydants, dans le but de convertir l'hématoxyline en hématéine. De bons résultats ont été obtenus par l'emploi du chlore libre. En faisant agir sur de l'extrait de bois de campêche à 42° (obtenu avec du bois non fermenté) une quantité de chlore libre correspondant à environ 9 0/0 du poids de l'extrait, on a obtenu un accroissement de 150 0/0 du pouvoir colorant. On fait agir le chlore à 80° dans des appareils où la solution de l'extrait circule, en présentant une large surface à l'action du gaz.

On a constaté par expérience que le plus grand accroissement du pouvoir colorant correspond à l'emploi de 4 atomes de chlore pour 1 molécule d'hématoxyline.

En faisant agir le chlore sur l'hématoxyline, dans ces proportions, les auteurs ont obtenu de l'hématéine, qu'ils ont identifiée par ses propriétés, mais qu'ils n'ont pas obtenue suffisamment pure pour en faire l'analyse. Ils ont aussi obtenu une substance résineuse, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau, et qui paraît être un produit de substitution chloré de l'hématoxyline ou de l'hématéine.

Les auteurs décrivent ensuite divers essais de teinture, et il résulte de leurs expériences que pour la teinture en liqueur alcaline il est préférable d'employer la décoction ou l'extrait de bois non fermenté. Pour la teinture de la laine, il vaut mieux employer le bois fermenté. On obtient le plus grand accroissement du pouvoir colorant de l'hématoxyline en faisant agir sur elle 47 0/0 de chlore libre ou 23.5 0/0 de chlore disponible du chlorure de chaux.

X. R.

Le Gérant : G. MASSON

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 37.12.90

# BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

### SÉANCE DU 28 NOVEMBRE 1890.

*Présidence de* M. **Lebel**.

Sont nommés membres :

MM. **Taffe**, **von Baeyer**, **Moureu**, **Le Royer** et **Bailly**.

Sont proposés pour devenir membres :

M. **Passerat**, 101, boulevard Saint-Michel, présenté par MM. **Meunier** et **Roux**;

M. **Potel** (Henri), 56, boulevard Voltaire, présenté par MM. **Friedel** et **Verneuil**;

M. **Lescène**, interne à l'hôpital Bichat, présenté par MM. **Friedel** et **Béhal**.

M. **Linebarger**, au laboratoire de M. Friedel, présenté par MM. **Friedel** et **Griner**.

M. **Hanriot** présente une note de M. **Nölting** sur les transformations que présentent les composés hydrazoïques par l'action des acides. Il a étudié les cas où on obtient des composés du type de la benzidine, et ceux où il se forme des corps analogues à la diphényline.

M. **Friedel** présente une note de M. **Calderon**, où l'auteur signale une altération des bijoux en or mat due à un *Penicillium* que l'auteur a pu isoler et cultiver.

MM. **Mourgues** et **Chapoteaut** ont extrait des graines de persil une huile distillant dans le vide et donnant un bromure fondant à 128°,5.

MM. **Behal** et **Choay**, en traitant le chloralimide par le brome, ont obtenu deux isomères de ce composé, fusibles, l'un à 105°, l'autre à 146°. Ils ont fait l'étude de ce dernier.

M. Ph.-A. **Guye** a transformé le méthylpropylcarbinol actif en chlorure correspondant, et il a constaté que le pouvoir rotatoire du chlorure est de même signe que celui de l'alcool (lévogyre). C'est une nouvelle confirmation des règles qu'il a précédemment données sur les variations du pouvoir rotatoire dans une même série de corps actifs.

M. **Friedel**, appliquant à la formule de Kékulé l'hypothèse du tétraèdre, montre que la formule de la benzine ainsi modifiée permet d'expliquer toutes les isoméries connues, et rend compte de l'absence de pouvoir rotatoire dans les composés benzéniques.

M. **Lebel** rappelle qu'il a cultivé en effet des moisissures dans les sels acides d'orthotoluidine et n'a pas obtenu de base active, ce qui confirme les conclusions de M. Friedel fondées sur l'absence du pouvoir rotatoire des composés ortho et méta naturels.

---

## SÉANCE DU 3 DÉCEMBRE 1890.

*Présidence de* M. E. **Grimaux**.

Sont nommés membres :

MM. **Passerat**, **Potel**, **Lescène** et **Linebarger**.

Sont proposés pour devenir membres :

M. **Paul Carhel**, 16, rue de Constantinople, présenté par M. le Président de la Chambre syndicale et M. **Suilliot** ;

M. **Massignon**, ingénieur, 19, rue de Sévigné, présenté par MM. **Lindet** et **Hanriot** ;

M. **Cambier**, 53, avenue des Ternes, présenté par MM. P. **Schutzenberger** et **Hanriot**.

M. **Grimaux** offre à la Société, de la part des traducteurs, un exemplaire des *Méthodes de transformation des combinaisons organiques*, de M. Aléxéyeff. Cet ouvrage a été traduit du russe par MM. G. Darzens et L. Lefèvre. M. Grimaux y a ajouté une introduction dans laquelle il fait remarquer combien un tel ouvrage, qui n'a pas d'analogue dans notre littérature, peut rendre de services aux chimistes.

M. **Massignon** présente, en son nom et à celui de M. **Watel**, un procédé de préparation des chromates, qui consiste à remplacer dans le traitement du minerai de chrome la potasse ou la soude par du chlorure de calcium, de manière à obtenir un mélange renfermant le minerai de chrome pulvérisé, de la chaux, de la craie et du chlorure de calcium, et permettant d'obtenir, à la température de cuisson de la chaux, une combinaison du sesquioxyde de chrome du minerai et de la chaux, qui peut ensuite, au simple contact de l'air et même à la température ambiante, se transformer en chromate de chaux. Ce chromate de chaux, par une manipulation simple et facile, sert à préparer tous les composés chromés.

M. **Ferdinand Jean** indique un procédé qui permet de doser un mélange de paraffine, d'acide stéarique et de cire. Ce mélange est dissous dans l'alcool ; la cire, peu soluble, se dépose en majeure partie. Dans la solution, on dose l'acide stéarique volumétriquement. La paraffine est déterminée par la mesure de la partie insoluble dans l'acide acétique. La stéarine est calculée d'après le dosage de la glycérine formée par saponification. Enfin la cire se calcule par différence.

M. **Lindet** a dosé le furfurol dans les eaux-de-vie et dans les alcools commerciaux, et il n'a reconnu sa présence que dans ceux de ces produits qui, à un moment quelconque du travail, se sont trouvés dans les conditions normales de la préparation du furfurol. Il en conclut que ce furfurol n'est pas un produit de la fermentation alcoolique.

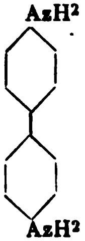
M. Lindet, sur la demande de M. Aimé Girard, a étudié un flegme de pommes de terre provenant de la distillerie de M. Michon, comparativement à d'autres flegmes, et spécialement à un flegme de betteraves obtenu dans la même distillerie et au moyen des mêmes appareils. Sous le rapport de la teneur en aldéhydes, en acides, en éthers, etc., ce flegme est comparable aux meilleurs flegmes connus ; il contient un peu plus d'alcools supérieurs que celui de betteraves, mais il est plus facile à rectifier et donne des alcools plus neutres.

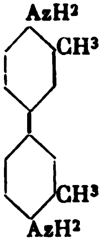
M. **Ferdinand Jean** montre l'intérêt qu'offre le dosage des acides minéraux dans le vin, depuis qu'on les emploie pour aviver la couleur. Il fait un examen comparatif des divers procédés applicables à cette recherche, dont il montre la difficulté.

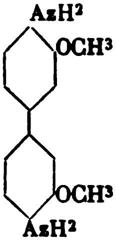
# MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

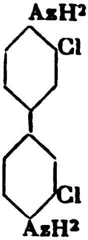
## N° 134. — Contributions à la connaissance des bases diphényliques ; par MM. E. NŒLTING et Paul WERNER.

Il est un fait reconnu, que seuls les dérivés diparadiamidés du diphényle, tels que la benzidine, l'orthotolidine, l'orthodianisidine, l'orthodichlorobenzidine, etc...

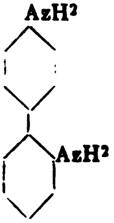








fournissent par diazotation et copulation des matières colorantes, tirant directement sur coton, tandis que ceci n'est point le cas pour la diphényline asymétrique (1).

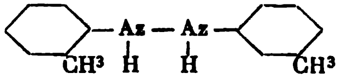


D'autres dérivés, constitués d'une manière analogue à la diphényline, n'ont pas été jusqu'ici, autant que nous sachions, étudiés à ce point de vue. Pour examiner si cette règle était générale, nous avons entrepris un certain nombre d'essais, dont nous allons donner un résumé.

*Ditolidine* (*orthotolidine isomère*). — La diphényline se forme, à côté de benzidine, par l'action des acides sur l'hydrazobenzine, on obtient d'une manière analogue au moyen de l'orthohydrazotoluène,

---

(1) G. Schultz, *Die Chemie des Steinkohlentheers*, 2 te Auflage, vol. 2, p. 257.



à côté d'orthotolidine, une base isomère.

Une partie d'orthohydrazotoluène est introduite, peu à peu, dans 4 parties d'acide chlorhydrique concentré chaud; on chauffe finalement à l'ébullition et on laisse ensuite refroidir. Il se sépare une abondante cristallisation, qui se compose principalement de chlorhydrate de tolidine à côté d'un peu d'azotoluène régénéré. En concentrant les eaux-mères, on obtient une autre cristallisation de la même base. Les dernières eaux-mères, diazotées et copulées avec l'acide α-naphtol-α-sulfonique, ne donnent plus le bleu azoïque tirant directement, mais un rouge violacé, ne montrant pour le coton non mordancé que très peu d'affinité. Ces eaux-mères renferment la nouvelle base à côté d'orthotoluidine. On rend alcalin, on extrait à l'éther, on distille l'éther et on chauffe le résidu à 250° pour chasser l'orthotoluidine. Puis on le reprend par l'acide dilué, on filtre des goudrons, on reprécipite la base, on extrait à l'éther et on précipite le chlorhydrate de la solution éthérée, préalablement desséchée, par l'acide chlorhydrique gazeux. Pour le purifier complètement, on le dissout dans peu d'eau et on le reprécipite au moyen d'acide concentré ou gazeux.

Aiguilles blanches, facilement solubles dans l'eau, moins solubles en présence d'acide chlorhydrique en excès. L'analyse a donné les résultats suivants :

| | Calculé pour<br>$C^6H^3(CH^3)(AzH^2)HCl$<br>$C^6H^3(CH^3)(AzH^2)HCl$ | Trouvé. |
|---|---|---|
| Az........................... | 9.83 | 10.05 |

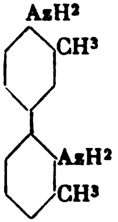
La titration par le nitrite a démontré la présence de deux groupes amides diazotables.

La base libre se précipite par les alcalis sous forme de flocons blancs, qui s'oxydent rapidement; elle n'a pas été examinée spécialement. Le sulfate est également très facilement soluble.

La solution de chlorhydrate d'orthotolidine, traitée par une goutte d'eau de brome, se colore en bleu pur intense passant au vert; le chlorhydrate de ditolyline donne, dans les mêmes conditions, un vert sale faible passant au rouge violacé. Cette réaction permet de suivre la séparation de la tolidine de la ditolyline.

Les colorants tétrazoïques obtenus au moyen de la ditolyline ne montrent pas d'affinité pour la fibre du coton.

En tenant compte de son analogie avec la diphényline, on peut attribuer à la ditolyline la formule de constitution :



*Bromo- et iododiphényline.* — La parabromazobenzine a été obtenue, à côté de ses deux isomères, par MM. Janowsky et Erb en bromant directement l'azobenzine.

Nous l'avons préparé d'après le procédé de M. Sandmeyer, en partant de l'amido-azobenzine.

47 grammes de chlorhydrate d'amido-azobenzine ont été suspendus dans un litre d'eau additionné de 65 grammes d'acide sulfurique à 66° et traités à froid par 15 grammes de nitrite de sodium. On laisse ensuite couler la solution du dérivé diazoïque dans une solution bouillante de bromure cuivreux, préparé avec 25 grammes de sulfate de cuivre, 160 centimètres cubes d'eau, 40 grammes de tournure de cuivre, 72 grammes de bromure de potassium et 22 grammes d'acide sulfurique. Il se sépare une huile brune qui se prend par refroidissement. Par cristallisation de l'alcool en présence de noir animal, on obtient des aiguilles jaune brunâtre, fusibles à 82° et identiques au produit obtenu par MM. Janowski et Erb.

| | Calculé pour $C^{12}H^9Az^2Br$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C.............................. | 55.17 | 55.34 |
| H.............................. | 3.45 | 3.75 |
| Br............................ | 30.65 | 30.40 |

MM. Janowski et Erb ont obtenu la bromodiphényline (qu'ils ont appelée bromobenzidine) par l'action des acides sur la bromohydrazobenzine; nous l'avons préparée en traitant le dérivé azoïque en solution alcoolique par la quantité théorique de chlorure stanneux.

La paraiodo-azobenzine s'obtient facilement en versant de l'amido-azobenzine diazotée dans une solution chaude d'iodure de potassium en excès, chauffant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote et faisant recristalliser le produit dans l'alcool avec addition de noir animal.

Aiguilles brun jaunâtre, fusibles à 105°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine.

| | Calculé pour $C^{12}H^{9}Az^{2}I$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 46.75 | 46.94 |
| H | 2.92 | 3.10 |
| J | 41.23 | 40.97 |

Le dérivé hydrazoïque, obtenu par réduction au moyen de l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique ammoniacale, forme des aiguilles blanches, fusibles à 105-106°. (Calculé : Az = 9.08 0/0; trouvé : 9.22 0/0.)

L'iododiphényline a été préparée en traitant le dérivé azoïque en solution alcoolique par le chlorure stanneux. Le chlorhydrate forme, comme le chlorhydrate de bromodiphényline, des aiguilles blanches, facilement solubles dans l'eau, difficilement dans l'acide chlorhydrique concentré.

La bromo- et l'iododiphényline fournissent des matières colorantes tétrazoïques, qui ne tirent presque pas sur coton non mordancé.

*Transposition de la métadiiodazobenzine.* — En introduisant la métadiiodhydrazobenzine décrite par M. Gabriel (1) dans l'acide chlorhydrique concentré chaud, il se sépare de l'iode, et l'on obtient, à côté d'un précipité contenant des goudrons et de l'iodazo benzine, une solution, de laquelle on peut isoler une quantité asse considérable de *benzidine*. Nous n'avons pas trouvé la benzidine diiodée, dont nous avions attendu la formation.

*Transposition de l'acide azobenzineparasulfonique.* — En traitant l'acide azobenzinesulfonique en solution ammoniacale par l'hydrogène sulfuré, il se forme, d'après M. Griess (2), un acide benzidinesulfonique, stable en solution ammoniacale. Si, à cette solution, on ajoute de l'acide chlorhydrique, il se sépare un précipité blanc jaunâtre, qui ne se dissout plus dans l'ammoniaque, mais se scinde sous l'influence de cette base en benzidine et acide sulfurique.

En répétant ces essais, nous avons trouvé que la solution ammoniacale contient non de l'acide benzidinesulfonique, mais de l'acide hydrazobenzinesulfonique, que l'on peut oxyder par le ferricyanure de potassium en acide azobenzinesulfonique. Le sel de baryum analysé par M. Griess, et obtenu par addition de chlorure de baryum à la solution ammoniacale, est donc le sel de l'acide hydrazobenzinesulfonique. Le précipité blanc, qui se forme par l'acide chlorhydrique et que M. Griess prend pour de l'acide benzidinesulfonique, n'est autre chose que du *sulfate de benzidine*. En mettant l'acide hydrazobenzinesulfonique en liberté, il y a donc simultanément élimination du groupe sulfo et transposition en benzidine. Toutes ces réactions ont lieu d'une manière absolument quantitative.

---

(1) Gabriel, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 9, p. 1410.

(2) Griess, *Liebigs Annalen*, t. 154, p. 213.

Nous avons, par la même occasion, essayé si l'acide azobenzineparacarboxylique $C^6H^5Az{=}Az{-}C^6H^4COOH$ se comporte d'une manière analogue; il n'en est rien; en traitant la solution ammoniacale du dérivé hydrazoïque par les acides, on n'obtient pas de *benzidine;* nous n'avons pas étudié spécialement le produit formé, qui est probablement de l'acide diphénylinecarboxylique (1).

*Bases diphényliques obtenues au moyen des dérivés oxyazoïques.* — L'oxyazobenzine est scindée, par le sulfhydrate d'ammoniaque ou le sel d'étain, en aniline et paramidophénol, tandis que l'éther de l'oxyazobenzine $C^6H^5{-}Az{=}Az{-}C^6H^4OC^2H^5$ donne un dérivé hydrazoïque, qui, traité par les acides, se transpose en une base éthoxydiphénylique. La transposition peut aussi se faire directement en traitant les éthers en solution alcoolique par la quantité théorique de sel d'étain et de l'acide. Ces essais ont été décrits par M. R. Bohn dans une thèse de doctorat présentée en 1883 à l'Université de Zurich, mais n'ont pas été publiés autrement.

Nous avons préparé la base éthoxydiphénylique $$\begin{array}{l} C^6H^3(OC^2H^5)AzH^2 \\ | \\ C^6H^4AzH^2 \end{array}$$ d'après les indications de M. Bohn, et nous avons trouvé qu'elle ne fournit pas de colorants tirant directement. Il est plus que probable que cette base a une constitution analogue à celle de la diphényline. Lors de la transposition, les groupes amides paraissent pouvoir se placer seulement en ortho ou para par rapport à la liaison diphénylique; l'azomésitylène, par exemple, dans lequel les positions ortho et para sont occupées, ne se laisse point transformer en base diphénylique (Schultz).

Les autres dérivés azoïques du phénol et de l'orthocrésol, dont nous avons étudié les suivants, se comportent comme l'oxyazobenzine.

---

(1) Nous avons préparé la cyanazobenzine $C^6H^5Az{=}AzC^6H^4.CAz$, servant de point de départ pour la préparation de l'acide azobenzinecarboxylique, d'après les indications de MM. Heumann et Mentha au moyen de l'amido-azobenzine. Après de nombreuses recristallisations dans l'alcool, nous avons trouvé le point de fusion situé plus haut, à 120°,5, tandis que MM. H. et M. indiquent 101°. La combustion a fourni 20.11 0/0 d'azote, théorie 20.29.

## I. — *Dérivés du phénol.*

*Orthotolylazophénol* $C^6H^4(\overset{2}{C}H^3)\text{-}\overset{1}{Az}=\overset{1}{Az}\text{-}C^6H^4\overset{4}{O}H$. — On obtient ce dérivé d'après la méthode générale en faisant réagir le chlorure de diazo-orthotolyle sur la solution alcaline du phénol. On sépare d'un peu de dérivé disazoïque, difficilement soluble dans l'alcali, on précipite par l'acide et on laisse reposer quelque temps avant de filtrer, ce qui rend le précipité cristallin. L'orthotolylazophénol ne cristallise pas bien dans l'alcool, mais très bien dans un mélange de benzine et de ligroïne. Suivant le degré de concentration du liquide, on obtient des tables rouge foncé ou des paillettes jaune orangé. Point de fusion : 102-103°; très facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et les alcalis, difficilement dans l'eau et la ligroïne.

| | Calculé pour $C^{13}H^{12}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C.............................. | 73.59 | 73.26 |
| H.............................. | 5.66 | 5.81 |
| Az............................ | 13.20 | 13.00 |

A côté du dérivé azoïque, il se forme toujours une certaine quantité du dérivé disazoïque.

*Orthotolyldisazophénol* $[C^6H^4(CH^3)Az^2]^2C^6H^3(OH)$. — On obtient ce corps presque exclusivement en employant 2 molécules de dérivé diazoïque. Le précipité est lavé à la soude caustique diluée, puis à l'eau et finalement à l'alcool froid, pour éliminer le dérivé monoazoïque, et enfin recristallisé dans un mélange d'alcool et de chloroforme. Fines aiguilles brunes, difficilement solubles dans l'alcool et les alcalis dilués, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans le chloroforme et la soude alcoolique. Par des recristallisations répétées, le point de fusion, situé primitivement à 130°, monte à 146°.

| | Calculé pour $C^{20}H^{18}Az^4O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C.............................. | 72.73 | 72.49 |
| H.............................. | 5.45 | 5.80 |
| Az............................ | 16.97 | 16.79 |

*Orthotolylazophénéthol* $C^6H^4(\overset{2}{C}H^3)\text{-}\overset{1}{Az}=\overset{1}{Az}\text{-}C^6H^4(\overset{4}{O}C^2H^5)$. — On dissout 1 molécule d'orthotolylazophénol dans l'alcool absolu, on ajoute une solution de 1 molécule d'éthylate de sodium et 1 1/4 molécule de bromure d'éthyle, on chauffe trois ou quatre heures au réfrigérant à reflux, on distille l'alcool, on lave le résidu à l'alcali dilué et à l'eau, et on le fait recristalliser finalement dans l'alcool. Paillettes orangées, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Point de fusion : 53°.

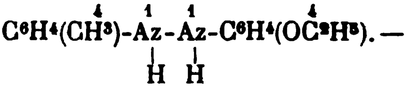
| | Calculé pour $C^{15}H^{16}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 75.00 | 74.70 |
| H | 6.67 | 6.77 |
| Az | 11.77 | 11.89 |

La transposition en base diphénylique se fait le mieux en solution alcoolique, par le chlorure stanneux. Les colorants tétrazoïques qui en dérivent ne tirent pas, ou, dans tous les cas, ne tirent que très faiblement sur coton non mordancé.

*Paratolylazophénéthol* $C^6H^4(CH^3)\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^4(OC^2H^5)$. — Se forme de la même manière que le dérivé orthosubstitué isomère et cristallise dans l'alcool en grandes paillettes jaune doré, fusibles à 121-122°, insolubles dans l'eau et les alcalis, peu solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans l'alcool bouillant, le chloroforme, etc.

| | Calculé pour $C^{15}H^{16}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 75.00 | 74.79 |
| H | 6.67 | 6.86 |
| Az | 11.67 | 11.86 |

*Paratolylhydrazophénéthol*



$$C^6H^4(\overset{4}{C}H^3)\text{-}\underset{\substack{|\\ H}}{\overset{1}{Az}}\text{-}\underset{\substack{|\\ H}}{\overset{1}{Az}}\text{-}C^6H^4(O\overset{4}{C}{}^2H^5).$$

— Préparé par réduction du phénéthol en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré. Aiguilles blanches, s'oxydant à l'air, surtout à l'état humide ou en solution, en régénérant le dérivé azoïque. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool bouillant.

| | Calculé pour $C^{15}H^{18}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 74.38 | 74.20 |
| H | 7.44 | 7.01 |
| Az | 11.57 | 11.67 |

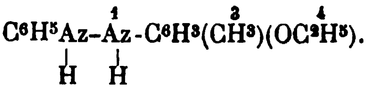
Sous l'influence des acides, il ne se laisse pas transposer en base diphénylique, mais se scinde nettement en dérivé azoïque et monamines, sans doute en toluidine et amidophénéthol. Ce dernier n'a pas été caractérisé spécialement ; la toluidine a été isolée à l'état de pureté. Le sel d'étain en solution alcoolique n'a également pas produit de transposition.

## II. — *Dérivés de l'orthocrésylol.*

*Phénylazo-orthocréséthol* $C^6H^5Az=\overset{1}{Az}-C^6H^3(\overset{3}{CH^3})(\overset{4}{OC^2H^5})$. — S'obtient d'après la même méthode que les éthers précédents au moyen du phénylazo-orthocrésylol. Il forme, recristallisé dans l'alcool, selon la concentration du liquide, de fines aiguilles orangées ou de gros prismes foncés, fusibles à 59°. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther.

| | Calculé pour $C^{15}H^{16}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C............................ | 75.00 | 75.02 |
| H............................ | 6.67 | 6.78 |
| Az............................ | 11.67 | 11.96 |

*Phénylhydrazo-orthocréséthol*



$C^6H^5\underset{H}{Az}-\underset{H}{\overset{1}{Az}}-C^6H^3(\overset{3}{CH^3})(\overset{4}{OC^2H^5})$.

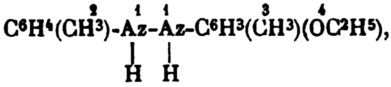
— S'obtient par réduction du dérivé azoïque en solution alcoolique ammoniacale et forme des paillettes blanches, fusibles à 76°, insolubles dans l'eau, moyennement solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans l'alcool bouillant. S'oxyde rapidement à l'air, surtout à l'état humide.

En traitant ce dérivé hydrazoïque par l'acide chlorhydrique, ou mieux en traitant le dérivé azoïque par le chlorure stanneux, on obtient le chlorhydrate d'une base diphénylique qui ne fournit pas de colorants tétrazoïques tirant directement.

*Orthotolylazo-orthocrésol* $C^6H^4(\overset{2}{CH^3})\overset{1}{Az}=\overset{1}{Az}-C^6H^3(\overset{3}{CH^3})\overset{4}{OH}$. — Se prépare par l'action de l'orthotoluidine diazotée sur l'orthocrésylol. Forme, recristallisé dans l'alcool, de beaux prismes rouges, fusibles à 132°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine.

| | Calculé pour $C^{14}H^{14}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C............................ | 74.33 | 74.18 |
| H............................ | 6.19 | 6.25 |
| Az............................ | 12.39 | 12.68 |

Nous n'avons pu obtenir l'éther éthylique que sous forme d'une huile rouge, qui n'a pas voulu cristalliser; le dérivé hydrazoïque par contre, *l'orthotolylhydrazo-orthocréséthol*



$C^6H^4(\overset{2}{CH^3})-\underset{H}{\overset{1}{Az}}-\underset{H}{\overset{1}{Az}}-C^6H^3(\overset{3}{CH^3})(\overset{4}{OC^2H^5})$,

est un beau corps blanc, bien cristallisé, fusible à 78°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, s'oxydant facilement, surtout à l'état humide.

| | Calculé pour $C^{16}H^{20}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Az | 10.94 | 11.17 |

A cause de son oxydation rapide, le dérivé hydrazoïque se transpose mal sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; la base diphénylique s'obtient cependant facilement en faisant réagir pendant un temps prolongé le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique sur la solution alcoolique du dérivé azoïque chauffée très légèrement. Elle ne fournit pas de colorants tirant directement.

*Orthotolyldisazo-orthocrésylol* $[C^6H^4(\overset{4.6}{C}H^3)Az^2]^2C^6H^2(\overset{2}{C}H^3)\overset{1}{O}H$. — Se forme en petite quantité comme produit accessoire lors de la préparation du dérivé monazoïque et presque exclusivement en employant 2 molécules de toluidine diazotée. Sa purification se fait absolument de même que pour le paratolyldisazophénol. Longues aiguilles fines, brunes, fusibles à 148°,5, insolubles dans l'eau et les alcalis dilués à froid, difficilement solubles dans l'alcool froid, pas beaucoup plus solubles dans l'alcool bouillant, facilement solubles dans la benzine, le chloroforme et la soude alcoolique.

| | Calculé pour $C^{21}H^{20}Az^4O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 73.28 | 73.01 |
| H | 5.81 | 5.92 |
| Az | 16.27 | 16.09 |

*Orthotolyldisazo-orthocréséthol*

$$[C^6H^4(CH^3)Az^2]^2C^6H^5(CH^3)(OC^2H^5).$$

S'obtient en chauffant le produit précédent en solution alcoolique avec de l'éthylate de sodium et du bromure d'éthyle au bain-marie. Fines aiguilles jaune doré, fusibles à 102°, bien plus solubles dans l'alcool que le produit non éthérifié, insolubles dans l'eau et les alcalis même à chaud, solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme.

| | Calculé pour $C^{23}H^{24}Az^4O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 74.19 | 74.06 |
| H | 6.45 | 6.38 |
| Az | 15.05 | 15.03 |

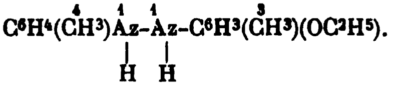
*Paratolylazo-orthocrésylol* $C^6H^4(\overset{4}{C}H^3)Az{=}\overset{1}{A}zC^6H^3(\overset{3}{C}H^3)\overset{4}{O}H$. — Obtenu d'après la méthode générale, il forme des cristaux orangés, brillants, fusibles à 163°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans les alcalis, l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc.

| | Calculé pour $C^{14}H^{14}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 74.33 | 74.01 |
| H | 6.19 | 6.32 |
| Az | 12.39 | 12.46 |

*Paratolylazo-orthocréséthol* $C^6H^4(\overset{4}{C}H^3)\overset{1}{A}z{=}AzC^6H^3(\overset{3}{C}H^3)(\overset{4}{O}C^2H^5)$. — Aiguilles orangées, fusibles à 73-74°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc.

| | Calculé pour $C^{16}H^{18}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 75.58 | 75.17 |
| H | 7.09 | 7.14 |
| Az | 11.02 | 11.34 |

*Paratolylhydrazo-orthocréséthol,*



$$C^6H^4(\overset{4}{C}H^3)\underset{H}{\overset{1}{Az}}-\underset{H}{\overset{1}{Az}}-C^6H^3(\overset{3}{C}H^3)(OC^2H^5).$$

Aiguilles blanches, fusibles à 87°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, surtout à chaud, s'oxydant rapidement à l'air.

| | Calculé pour $C^{16}H^{20}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Az | 10.94 | 11.15 |

Ce dérivé hydrazoïque ne se transpose pas sous l'influence de l'acide chlorhydrique en une base diphénylique, mais se scinde en dérivé azoïque et les deux amines. D'après la méthode de M. Schultz, emploi de chlorure stanneux, on n'obtient pas non plus de base diphénylique.

*Paratolyledisazo-orthocrésylol* $[C^6H^4(CH^3)Az^2]^2C^6H^2(CH^3)(OH)$. — S'obtient comme produit accessoire lors de la préparation du dérivé monazoïque, ou directement en faisant réagir 2 molécules du dérivé diazoïque sur l'orthocrésylol. Petits cristaux bruns prismatiques, fusibles à 164°,5, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et les alcalis aqueux, facilement solubles dans la soude alcoolique.

| | Calculé pour $C^{21}H^{20}Az^4O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Az | 16.27 | 16.37 |

*Paratolyldisazo-orthocréséthol* $[C^6H^4(CH^3)Az^2]^2C^6H^2(CH^3)(OC^2H^5)$. — Poudre jaune, formée d'aiguilles microscopiques, fusibles à

107-108°, insolubles dans l'eau et les alcalis, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, dans l'éther, la benzine, le chloroforme, etc.

| | Calculé pour $C^{23}H^{24}Az^4O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 74.19 | 74.33 |
| H | 6.45 | 6.62 |
| Az | 15.05 | 15.06 |

### III. — *Dérivés du paracrésylol.*

Dans les dérivés azoïques dérivant du paracrésylol, le groupement azoïque se trouve en ortho par rapport à l'hydroxyle, en méta par rapport au méthyle; la position para vis-à-vis du groupement azoïque est donc libre : $C^6H^5Az{=}\overset{1}{A}zC^6H^3(\overset{5}{C}H^3)(O\overset{2}{H})$.

Il était donc probable que les éthers de ces dérivés azoïques donneraient par transposition de véritables bases benzidéniques. L'expérience a confirmé cette hypothèse. Les essais suivants ont été commencés, il y a plus de trois ans, par l'un de nous, en vue d'une application industrielle; ils furent cependant interrompus à la suite d'un brevet pris pour les mêmes réactions par la maison J.-R. Geigy, de Bâle (1).

*Phénylazoparacréséthol* $C^6H^5Az = AzC^6H^3(CH^3)(OC^2H^5)$. — S'obtient en chauffant six à huit heures le phénylazoparacrésol, en solution dans l'alcool absolu, avec de l'éthylate de sodium et du bromure d'éthyle au bain-marie. Après avoir distillé presque tout l'alcool, on verse le résidu dans la soude diluée. L'éther se sépare sous forme d'huile se prenant au bout de peu de temps.

Recristallisée dans l'alcool, l'éther forme de magnifiques paillettes rouges brillantes à reflet bleu d'acier, fusibles à 48°, insolubles dans l'eau et les alcalis, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine.

| | Calculé pour $C^{15}H^{16}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 75.00 | 75.33 |
| H | 6.67 | 6.75 |
| Az | 11.67 | 11.68 |

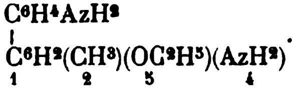
*Phénylhydrazoparacréséthol* $C^6H^5\underset{H}{Az}-\overset{1}{\underset{H}{A}}zC^6H^3(\overset{5}{C}H^3)(OC^2\overset{2}{H^5})$. — Obtenu par réduction en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré et purifié par recristallisation dans l'alcool dilué, il forme de fines aiguilles blanches, qui sont relativement stables, surtout à l'état sec. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, la benzine, etc.; point de fusion : 105°.

---

(1) J. R. Geigy. Brevet allemand 42006 du 21 mai 1887. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. **21**, R. 74.

Noelting et Kohn, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. **17**, p. 351.

| | Calculé pour $C^{15}H^{18}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 74.38 | 74.25 |
| H | 7.44 | 7.61 |
| Az | 11.57 | 11.32 |

*Méthyléthoxylbenzidine*  $\begin{array}{l} C^6H^4AzH^2 \\ | \\ C^6H^2(\underset{1}{CH^3})(\underset{2}{\phantom{x}}OC^2H^5\underset{5}{\phantom{x}})(\underset{4}{AzH^2}) \end{array}$. — En introduisant le dérivé hydrazoïque dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré, il se dissout, et au bout de quelque temps le chlorhydrate de la base se sépare à l'état cristallisé. En opérant ainsi, on évite la formation de produits de décomposition et d'autres produits accessoires colorés, qui se forment toujours avec l'acide chlorhydrique plus concentré ou à plus haute température. Le chlorhydrate est cristallisé dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique.

On peut aussi effectuer la transposition par l'acide sulfurique dilué ; le sulfate, qui est assez difficilement soluble, se sépare directement par refroidissement.

La base est mise en liberté de ses sels par l'ammoniaque et purifiée par recristallisation dans la ligroïne. Fines aiguilles blanches, fusibles à 107°, très difficilement solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, moins aisément dans la ligroïne.

| | Calculé pour $C^{15}H^{18}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 74.38 | 74.20 |
| H | 7.44 | 7.29 |
| Az | 11.57 | 11.71 |

Diazotée et copulée, elle fournit des matières colorantes, qui tirent directement sur coton non mordancé, il est vrai, un peu moins bien que les dérivés correspondants de la benzidine; la nuance se trouve aussi influencée par le groupe méthyle, qui est placé en ortho, par rapport à la liaison diphénylique. Elle vire aussi dans la combinaison avec l'acide α-naphtol α-sulfoné vers le violet.

*Orthotolylazoparacrésylol* $C^6H^4(\overset{2}{CH^3})\overset{1}{Az}=\overset{1}{Az}C^6H^3(\overset{5}{CH^3})(\overset{2}{OH})$. — S'obtient comme le dérivé phénylique et forme de belles aiguilles rouges à reflet bleuâtre, fusibles à 98°. Insoluble dans l'eau et les alcalis dilués, soluble dans l'alcool, le chloroforme, etc.

| | Calculé pour $C^{14}H^{14}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 74.33 | 74.48 |
| H | 6.19 | 6.48 |
| Az | 12.38 | 12.38 |

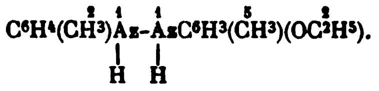
*Orthotolylazoparacréséthol*

$$C^6H^4(\overset{2}{C}H^3)\overset{1}{A}z{=}\overset{1}{A}zC^6H^3(\overset{5}{C}H^3)(\overset{2}{O}C^2H^5).$$

— S'obtient et se purifie absolument de même que le dérivé phénylique correspondant. Magnifiques prismes rouges à reflet bleuâtre, fusibles à 82-83°, insolubles dans l'eau et les alcalis, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc.

| | Calculé pour $C^{16}H^{18}Az^2O$. | Trouvé. | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| C | 75.59 | 75.78 | » |
| H | 7.09 | 7.35 | » |
| Az | 11.02 | 11.24 | 11.09 |

*Orthotolylhydrazoparacréséthol*

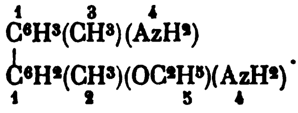


$$C^6H^4(\overset{2}{C}H^3)\underset{\displaystyle H}{\overset{1}{A}z}{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{1}{A}z}C^6H^3(\overset{5}{C}H^3)(OC^{\overset{2}{}}{}^2H^5).$$

— Préparé en traitant l'éther azoïque, en solution alcoolique ammoniacale, par l'hydrogène sulfuré. Paillettes blanches, assez stables, fusibles à 138°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, plus facilement à chaud.

| | Calculé pour $C^{16}H^{20}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 75.00 | 75.19 |
| H | 7.81 | 7.96 |

*Diméthyléthoxyle-benzidine*



$$\begin{array}{l} \overset{1}{C}{}^6H^3(\overset{3}{C}H^3)(\overset{4}{A}zH^2) \\ | \\ \underset{1}{C}{}^6H^2(\underset{2}{C}H^3)(OC^2\underset{5}{H}{}^5)(\underset{4}{A}zH^2) \end{array}.$$

— La transposition a été faite au moyen de l'acide sulfurique dilué, à chaud. Il se régénère un peu de dérivé azoïque que l'on élimine par filtration. Par refroidissement, le sulfate se sépare à l'état cristallin. Recristallisée dans l'alcool dilué, la base forme de fines aiguilles blanches, fusibles à 78°.

On prépare cette base bien mieux, avec un rendement de 90 0/0, en traitant le dérivé azoïque par le chlorure stanneux acide ou par une solution alcoolique d'acide sulfureux en tube scellé à 140°.

Elle est très difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

| | Calculé pour $C^{16}H^{20}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 75.00 | 74.79 |
| H | 7.81 | 7.90 |
| Az | 10.93 | 11.07 |

Elle forme comme les homologues inférieurs des colorants directs pour coton.

*Paratolylazoparacréséthol*

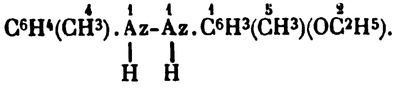
$$C^6H^4(\underset{4}{CH^3})\text{-}\underset{1}{Az}{=}\underset{1}{Az}.C^6H^3(\underset{5}{CH^3})(\underset{2}{OC^2H^5}).$$

— S'obtient en éthérifiant, d'après le procédé usuel, le paratolylazoparacrésol, préparé d'après les indications de MM. Noelting et Kohn. Magnifiques cristaux orangés, peu solubles dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool bouillant, ainsi que dans la benzine et l'éther. Point de fusion : 171°.

La formule fut vérifiée par l'analyse.

| | Calculé pour $C^{16}H^{18}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 75.59 | 75.23 |
| H | 7 09 | 6.74 |
| Az | 11.02 | 11.37 |

*Paratolylhydrazoparacréséthol*



$$C^6H^4(\overset{4}{CH^3}).\underset{H}{\overset{1}{Az}}\text{-}\underset{H}{\overset{1}{Az}}.\overset{1}{C^6}H^3(\overset{5}{CH^3})(\overset{2}{OC^2H^5}).$$

— S'obtient par réduction du dérivé azoïque, en solution alcoolique ammoniacale, par l'hydrogène sulfuré, et forme des aiguilles blanches, relativement stables, fusibles à 153°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, la benzine, etc.

Ce dérivé hydrazoïque, ainsi que les deux précédents, peut aussi s'obtenir par réduction des dérivés azoïques par l'alcali et la poudre de zinc.

| | Calculé pour $C^{16}H^{20}Az^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Az | 10.94 | 11.14 |

Par transposition au moyen de l'acide chlorhydrique, on obtient une base qui n'est plus analogue à la benzidine, mais à la diphényline, car dans le dérivé azoïque la position para est occupée. Aussi les colorants tétrazoïques, qui en dérivent, ne tirent-ils que très faiblement sur coton non mordancé.

Résumé. — L'orthohydrazotoluène, transposé par les acides, fournit une base analogue à la diphényline, la ditolyline.

L'acide azobenzineparasulfonique et la dimétaiodazobenzine, transformés en dérivés hydrazoïques et transposés, donnent, par élimination d'acide sulfurique ou d'iode, de la benzidine.

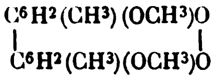
La parabromo- et la paraiodazobenzine, les éthers du phényl- et de l'orthotolylazophénol, du phényl- et de l'orthotolylazo-orthocrésylol, du paratolylazoparacrésylol, dans lesquels une position para vis-à-vis du groupement azoïque est occupée et l'autre libre, se tranposent en bases diphényliques, analogues à la diphényline, et ne fournissent pas de matières colorantes tétrazoïques directes.

Les éthers des dérivés oxyazoïques, dans lesquels les deux positions para vis-à-vis du groupement azoïque sont occupées, le paratolylazophénol, le paratolylazoorthocrésylol, ne se laissent pas transposer en bases diphényliques.

Les éthers du phényle et de l'orthotolylazoparacrésylol, dans lesquels les deux positions para vis-à-vis du groupement azoïque sont libres, se transposent en bases constituées d'une manière analogue à la benzidine. Les colorants azoïques, qui en dérivent, tirent directement sur coton non mordancé.

## N° 135. — Sur la formation de dérivés diphényliques au moyen des éthers de l'hydroquinone; par MM. E. NŒLTING et Paul WERNER.

M. Nietzki (1) a démontré, il y a quelques années, que l'on obtient, par l'action des oxydants sur l'éther diméthylique de l'hydrotoluquinone, un corps analogue au cédrirète et auquel revient la formule



$$\begin{array}{l} \mathrm{C^6H^2(CH^3)(OCH^3)O} \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \mathrm{C^6H^2(CH^3)(OCH^3)O} \end{array}$$

tandis que l'homologue inférieur, la diméthylhydroquinone, traitée dans les mêmes conditions, ne fournit que de la quinone.

Nous avons fait quelques essais pour voir si d'autres dérivés de l'hydroquinone, de la toluhydroquinone et des xylohydroquinones sont également susceptibles de se transformer en combinaisons analogues, et nous avons, à cette occasion, étudié la manière dont se comporte la substance découverte par M. Nietzki vis-à-vis de quelques réactifs.

---

(1) Nietzki, *Liebig's Annalen*, t. **215**, p. 160.

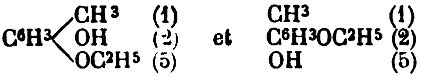
*Diéthylhydrotoluquinone* $C^6H^3(CH^3) < \begin{smallmatrix} OC^2H^5\,(1) \\ OC^2H^5\,(4) \end{smallmatrix}$. — On dissout d'une part 30 grammes d'hydrotoluquinone dans la quantité nécessaire d'alcool absolu bouillant, d'autre part 10 grammes de sodium métallique dans 100 grammes d'alcool absolu ; on mélange les deux solutions, on ajoute après refroidissement 60 grammes de bromure d'éthyle (20 0/0 en plus que la quantité théorique), et on chauffe trente heures au réfrigérant à reflux, ou cinq à six heures en autoclave à 130-140°. On sépare par le filtre le bromure de sodium, on distille l'alcool, on lave le résidu huileux à l'eau pour éliminer les restes de bromure de sodium et on le dissout dans l'éther. La solution éthérée est agitée avec de la soude caustique diluée, pour enlever l'hydrotoluquinone inattaquée et ses éthers monoéthyliques, puis on distille l'éther et on rectifie.

La diéthylhydrotoluquinone forme un liquide huileux, incolore, du poids spécifique 1,0134 à 15° et bouillant à 241-243° (non corr.), ou 247-249° (corr.). A basse température, elle se prend en une masse blanche cristalline, fusible à 8-9°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, et possède une odeur agréable rappelant celle de l'anis.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

| | Théorie. | Expérience. |
|---|---|---|
| C | 73.33 | 73.05 |
| H | 8.88 | 8.89 |

La solution alcaline, mentionnée ci-dessus, qui contient l'hydrotoluquinone non transformée et ses éthers monoéthyliques, est acidulée et extraite à la benzine froide, dans laquelle celle-ci n'est que peu soluble. Après distillation de la benzine, on obtient comme résidu une huille bouillant entre 253 et 257°, dont il se sépare par refroidissement, au moyen d'un mélange réfrigérant, de petites paillettes qui, recristallisées dans l'alcool dilué, fondent à 116-117°. Comme il était à prévoir, il se forme donc les deux éthers

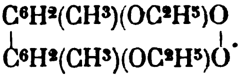


$$C^6H^3 < \begin{matrix} CH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ OC^2H^5 & (5) \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} CH^3 & (1) \\ C^6H^3OC^2H^5 & (2) \\ OH & (5) \end{matrix}$$

ainsi que M. Nietzki l'a observé avec la diméthylhydrotoluquinone. La solution acide, extraite à la benzine, ne contenait plus que des traces d'hydrotoluquinone.

Vis-à-vis des oxydants, la diéthylhydrotoluquinone se comporte d'une manière analogue au dérivé diméthylé ; elle fournit la

*Diéthoxyldiméthyldiphénylquinone*



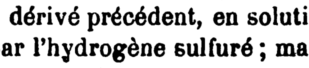
$$\begin{array}{l} C^6H^2(CH^3)(OC^2H^5)O \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C^6H^2(CH^3)(OC^2H^5)O \end{array}$$

. — Nous avons préparé ce corps en dissolvant 10 grammes de diéthylhydroquinone dans 30 à 40 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, en ajoutant goutte à goutte de l'eau jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler, puis 15 grammes d'acide sulfurique concentré ; on laisse refroidir à + 15° et on ajoute enfin lentement en refroidissant et agitant $11^{gr},5$ de bichromate de sodium en solution aqueuse concentrée. Le liquide se colore d'abord en brun et se prend enfin en un magma d'aiguilles enchevêtrées. On laisse reposer environ une heure, on ajoute encore un peu d'eau pour compléter la séparation du produit d'oxydation, on filtre et on fait recristalliser dans l'alcool. 10 grammes de diéthylhydrotoluquinone ont fourni $5^{gr},5$ de cédrirète, 67 0/0 du rendement théorique, tandis qu'en opérant absolument dans les mêmes conditions on obtient avec la diméthylhydrotoluquinone un rendement supérieur à 80 0/0.

Le produit d'oxydation de la diéthylhydrotoluquinone ressemble beaucoup au dérivé analogue obtenu par M. Nietzki au moyen de la diméthylhydroquinone ; il s'en distingue cependant par sa plus grande solubilité dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable. Les solutions sont colorées en brun. A l'état cristallisé, il forme de longues aiguilles enchevêtrées, extrêmement fines et légères, de couleur noir verdâtre, et fusibles à 139° ; précipité par l'eau de sa solution bouillante dans l'acide acétique cristallisable ou l'alcool, il forme des flocons rouge brunâtre ; de même les aiguilles broyées forment une poudre rouge brunâtre. La combustion a donné les résultats suivants :

| | Calculé pour $C^{18}H^{20}O^4$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C ............................ | 72.00 | 71.88 |
| H ............................ | 6.66 | 6.88 |

*Diéthyletétraoxyditolyle*



$$\begin{array}{l} C^6H^2(CH^3)(OC^2H^5)(OH) \\ | \\ C^6H^2(CH^3)(OC^2H^5)(OH) \end{array}$$

. — Ce corps s'obtient en réduisant le dérivé précédent, en solution alcoolique ammoniacale bouillante, par l'hydrogène sulfuré ; mais il est difficile de le séparer complètement du soufre mis en liberté. Il vaut donc mieux opérer la réduction au moyen de l'acide sulfureux en solution alcoolique bouillante. Lorsque cette dernière est décolorée, on ajoute un peu d'eau jusqu'à ce qu'il commence à se produire un trouble ; on laisse refroidir à l'abri de l'air, on filtre et on sèche vite les aiguilles blanches qui se séparent et qui sont immédiatement pures. Elles fondent à 132-133°.

L'analyse a démontré qu'il y a addition de deux atomes d'hydrogène :

| | Calculé pour $C^{18}H^{22}O^4$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 71.52 | 71.43 |
| H | 7.33 | 7.56 |

Cette hydroquinone forme de fines aiguilles blanches qui, en s'oxydant, régénèrent très facilement, surtout en solution, le produit primitif. Elle se sublime en partie sans décomposition ; elle se dissout difficilement dans l'eau, assez facilement dans les autres dissolvants usuels.

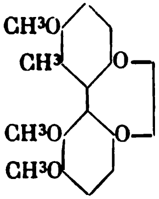
Nous avons également préparé la diméthoxylditolylquinone, découverte par M. Nietzki, et n'avons rien à ajouter à la description qui en a été faite par ce savant. Par l'action de la phénylhydrazine et de l'acide phénylhydrazinesulfonique sur les ditolylquinones, nous pensions obtenir des hydrazones ; tous les essais exécutés dans ce but sont cependant restés sans résultat ; il ne se forme avec le dérivé méthylé, comme avec le dérivé éthylé, que les hydroquinones correspondantes, avec un rendement quantitatif, tandis que la phénylhydrazine et son acide sulfonique sont oxydés en benzine et acide phénylsulfonique. Les ditolylquinones ne se combinent pas non plus avec le bisulfite de sodium, mais se réduisent simplement en hydroquinones. Nous avons essayé de transformer les hydroquinones par élimination d'eau en dérivés du diphénylènoxyde, ce qui aurait été un argument à l'appui de la position voisine des deux atomes d'oxygène par rapport à la liaison diphénylique, mais sans succès.

Des essais que nous avons exécutés dans ce but, nous ne mentionnerons que l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur la diméthoxylhydroquinone. On obtient un corps cristallisant en aiguilles blanches, fusible à 123°, qui est insoluble dans l'eau et les alcalis, facilement soluble dans l'acide acétique cristallisable l'alcool et la benzine bouillants, et qui, contrairement à ce qui a lieu avec l'hydroquinone, ne s'altère absolument pas à l'air et à la lumière.

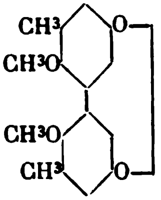
L'analyse a démontré que nous avions entre les mains, non un anhydride, mais un dérivé diacétylé de l'hydroquinone

| | $\begin{array}{l} C^6H^2(CH^3)(OCH^3)(OC^2H^3O) \\ \vert \\ C^6H^2(CH^3)(OCH^3)(OC^2H^3O) \end{array}$ | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 67.03 | 66.84 |
| H | 6.14 | 6.35 |

En admettant dans les quinones une liaison directe entre les deux oxygènes et en tenant compte des faits établis jusqu'ici, deux formules sont admissibles, entre lesquelles il n'est pas possible de se prononcer :

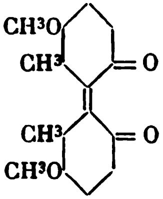


et



La position du groupe méthyle n'est pas non plus connue.

En admettant par contre la formule cétonique des quinones, la première constitution serait la seule possible, et il faudrait admettre entre les deux noyaux benzéniques une double liaison :



*Monobromodiméthylhydroquinone* $C^6H^3Br(OCH^3)^2$. — Par l'action du brome sur une solution de diméthylhydroquinone dans l'acide acétique bouillant, M. Habermann (1) n'a obtenu qu'un dérivé dibromé ; à froid cependant et en employant une molécule de brome, on obtient facilement aussi le dérivé monobromé. A cet effet, on dissout 12 grammes de diméthylhydroquinone dans 40 grammes d'acide acétique cristallisable, et finalement, le liquide une fois décoloré, 5 à 10 centimètres cubes d'eau, puis on laisse reposer quelque temps. Il se sépare alors le dérivé dibromé, décrit par M. Habermann, sous forme de cristaux blancs. On les élimine par filtration, on réunit les eaux-mères de plusieurs opérations et on distille l'acide acétique cristallisable. Ce dernier entraîne une petite quantité de diméthylhydroquinone inattaquée. Le résidu est fractionné. Le thermomètre monte sans s'arrêter à 250°, et à 260° presque tout a passé. Le produit distillé est lavé à la soude caustique diluée, qui se colore en brun, puis redistillé. La plus grande fraction, qui passe entre 250 et 260°, est refroidie à — 15°

---

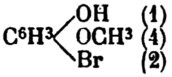
(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 11, p. 1037.

et séparée par filtration d'un peu de dérivé bromé qui se sépare encore. En distillant ensuite avec la vapeur d'eau, le dérivé dibromé, qui est bien moins volatil, ne passe qu'en dernier lieu. L'huile, séchée et de nouveau distillée, passe maintenant à 253-254° (non corr., 262-263° corr.). Elle est incolore, possède une odeur assez agréable et le poids spécifique de 1,445 à 15° ; elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les autres dissolvants, en particulier aussi dans l'acide acétique à 80 0/0, dans lequel le dérivé dibromé est insoluble.

La pureté de ce produit a été contrôlée par un dosage de brome.

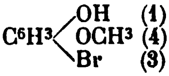
| | Calculé pour $C^6H^3Br(OCH^3)$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Br........................... | 36.86 | 37.07 |

La solution alcaline mentionnée ci-dessus est acidulée ; il se sépare une huile ayant l'odeur du phénol bromé et distillant avec décomposition partielle entre 246 et 260°. Par refroidissement il se sépare des cristaux, tandis qu'une partie reste liquide. Ce sont probablement les deux bromomonométhylhydroquinones



$$C^6H^3\left\langle\begin{array}{ll}OH & (1)\\ OCH^3 & (4)\\ Br & (2)\end{array}\right.$$

et



$$C^6H^3\left\langle\begin{array}{ll}OH & (1)\\ OCH^3 & (4)\\ Br & (3)\end{array}\right..$$

Le rendement a été le suivant :

50 grammes de diméthylhydroquinone ont fourni 44 grammes du dérivé monobromé, 13 grammes du dérivé dibromé et 2 grammes d'éthers monométhyliques.

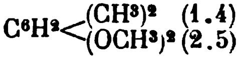
Traité dans les mêmes conditions que les éthers de l'hydrotoluquinone, la monobromodiméthylhydroquinone n'est pas attaquée par le bichromate et l'acide sulfurique ; en employant cependant plus d'acide sulfurique et en chauffant légèrement, on obtient avec un rendement excessivement mauvais, à côté de bromoquinone et de goudron, un corps ressemblant au cédrirète, qui, par réduction, se transforme en un leucodérivé blanc, cristallisant en aiguilles. La petite quantité de produit n'a pas permis de l'étudier spécialement.

En dissolvant la monobromodiméthylhydroquinone dans environ 4 parties d'acide acétique cristallisable, ajoutant de l'eau jusqu'à ce qu'il commence à se former un trouble, puis de l'acide nitrique de la densité 1,4 en refroidissant, le liquide se prend au bout de peu de temps en une bouillie d'aiguilles jaune orangé qui, recristallisées dans l'acide acétique cristallisable, fondent à 152-153° et constituent un dérivé bromomononitré

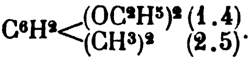
| | Calculé pour $C^6H^2Br(AzO^2)(OCH^3)^2$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Br ........................... | 30.53 | 30.79 |

La dibromodiméthylhydroquinone n'est attaquée qu'à chaud par l'acide nitrique et forme un dérivé nitré cristallisant en magnifiques prismes rouge orangé, fusibles à 188°.

La dibromodiméthylhydroquinone, la nitromonobromodiméthylhydroquinone, la nitrodibromodiméthylhydroquinone et la nitrodiméthylhydroquinone n'ont pas fourni de produits d'oxydation analogues au cédrirète.

*Diméthylparaxylohydroquinone*  $C^6H^2<\begin{matrix}(CH^3)^2 & (1.4)\\(OCH^3)^2 & (2.5)\end{matrix}$. — On dissout 2 grammes de paraxylohydroquinone dans 15 grammes d'alcool méthylique, 0,8 grammes de sodium métallique dans 10 grammes du même dissolvant. On mélange les deux solutions, on ajoute 6 grammes d'iodure de méthyle et on chauffe le tout huit à dix heures au réfrigérant à reflux. On distille l'alcool, on reprend le résidu par l'éther, on agite la solution éthérée avec la soude caustique et on obtient ainsi la diméthylparaxylohydroquinone, après distillation de l'éther, sous forme d'une masse blanche, cristalline, que l'on fait recristalliser dans l'alcool dilué. Paillettes blanches, sentant l'anis, fusibles à 108°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

| | Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C ........................... | 72.29 | 72.34 |
| H ........................... | 8.43 | 8.71 |

*Diéthylparaxylohydroquinone*  $C^6H^2<\begin{matrix}(OC^2H^5)^2 & (1.4)\\(CH^3)^2 & (2.5)\end{matrix}$. — Ce dérivé s'obtient de la même façon que le précédent et forme de belles paillettes blanches fusibles à 111-112°. MM. Staedel et Holz (1), qui ont déjà préparé ce corps, en trouvent le point de fusion situé un peu plus bas, à 105-106°. Cet éther, de même que le précédent, est facilement volatil avec la vapeur d'eau, ce qui permet de l'isoler directement.

*Diéthylmétaxylohydroquinone*. — Huile incolore, bouillant à 240-245°.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 18, p. 2923.

*Diéthylorthoxylohydroquinone* $C^6H^2<\begin{matrix}(CH^3)^2 & (1.2) \\ (OC^2H^5) & (3.4)\end{matrix}$. — Paillettes blanches, sentant l'anis, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc., fusibles à 68-69° et volatiles avec la vapeur d'eau.

| | Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| C.... | 74.22 | 74.13 |
| H.... | 9.28 | 9.34 |

Par l'action des oxydants sur les éthers des xylohydroquinones, on n'a, dans aucun cas, pu obtenir des produits d'oxydation analogues aux cédrirètes ; une partie de l'éther reste inattaquée, l'autre est directement oxydée en xyloquinone. En employant une plus grande quantité d'oxydants, ils sont intégralement transformés en quinones.

De tous les dérivés des éthers de l'hydroquinone, il n'y a donc que les homologues méthylés, les éthers de l'hydrotoluquinone, qui fournissent des cédrirètes.

## N° 136. — Recherches sur les azotites doubles du rhodium;

## par M. LEIDIÉ.

Les réactions exercées par les azotites alcalins sur les chlorures des métaux du platine ont été étudiées par Claus et par Lang et employées par Gibbs, sous forme de méthode générale, pour séparer ces métaux les uns des autres. Mais les propriétés contradictoires attribuées par Claus et par Lang à plusieurs de ces azotites doubles, et en particulier à ceux du rhodium, les caractères de solubilité dans les sulfures alcalins assignés par Gibbs aux sulfures des métaux séparés ainsi, caractères de solubilité aujourd'hui reconnus inexacts, ont fait douter non seulement de l'efficacité de la méthode de Gibbs, mais encore de l'existence de ces composés. Telles sont les considérations qui m'ont amené à reprendre l'étude de ces réactions dans le cas particulier des azotites doubles du rhodium.

### I. — *Azotite de rhodium et de potassium*

### $Rh^2O^3.3AzO^3.3(KO.AzO^3)$. (1).

D'après Claus, lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sesquichlorure de rhodium avec un grand excès d'azotite de potassium, le rhodium est incomplètement précipité, et il se forme deux sels: l'un, qui se dépose sous forme d'une poudre jaune orangé, est peu soluble dans l'eau, très soluble dans un excès d'azotite de potassium, et a pour formule $Rh^2O^3.3AzO^3.3(KO.AzO^3)$; l'autre, qui reste dissous, peut être précipité par addition d'alcool, mais n'a pas été analysé. Tous deux résisteraient à l'action des acides minéraux et donneraient, sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque, un sulfure soluble dans un excès de réactif. J'ai constaté, au contraire, en opérant sur un sel convenablement purifié, qu'il ne se forme qu'un seul composé $Rh^2O^3.3AzO^3.3(KOAzO^3)$, lequel est doué de propriétés toutes différentes de celles assignées par Claus, et de plus qu'en se plaçant dans certaines conditions déterminées on peut précipiter tout le rhodium.

---

(1) Rh = 52,00 O = 8,00.

Pour préparer ce sel, on porte à l'ébullition une dissolution de sesquichlorure de rhodium ou de chlorure double de rhodium et de potassium légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique et diluée de façon à renfermer au plus 5 grammes de rhodium par litre; on l'additionne alors peu à peu d'azotite de potassium jusqu'à ce que la dissolution soit décolorée et devienne trouble; la liqueur doit conserver jusqu'à la fin une réaction acide; on est assuré ainsi que l'azotite alcalin n'a pas été employé en excès, ce qui donnerait un précipité coloré en jaune par suite de la présence d'un peu de sesquioxyde de rhodium. On laisse ensuite refroidir pour que la précipitation qui commence à chaud s'achève par le refroidissement; le précipité est recueilli, lavé à l'eau froide et séché à 105°.

Ce précipité est formé de cristaux blancs, microscopiques, n'exerçant aucune action sur la lumière polarisée. Il est presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, complètement insoluble dans un excès d'azotite de potassium, ainsi que dans des dissolutions renfermant 30 0/0 de chlorure de potassium et 50 0/0 d'acétate de potassium; il est insoluble dans l'alcool.

Il est décomposé par les acides minéraux concentrés, lentement à froid, rapidement à chaud. Attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il donne naissance à un chlorure double hydraté $Rh^2Cl^3.3KCl+3HO$, qui cristallise par refroidissement; ce sel, obtenu autrefois par Claus dans l'attaque de certains composés par l'eau régale, est efflorescent, insoluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau, qui le décompose en chlorure de potassium et en un autre chlorure double $Rh^2Cl^3.2KCl$, celui-ci étant le seul stable, le seul que l'on puisse reproduire par le mélange des dissolutions des deux chlorures.

| | Calculé pour $Rh^2O^3.3AzO^3.3(KO.AzO^3)$. | | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| 2Rh........ | 104,00 | 20,93 | 20,78 | 21,08 | 21,01 |
| 3K......... | 117,30 | 23,54 | 23,27 | 23,21 | 23,25 |
| 6Az........ | 84,00 | 16,90 | 16,63 | 16,18 | 16,37 |
| 21O......... | 192,00 | 38,63 | » | » | » |
| | 497,30 | 100,00 | | | |

## II. — *Azotite de rhodium et d'ammonium* $Rh^2O^3.3AzO^3.3(AzH^4O.AzO^3)$.

Ce sel n'avait pas encore été décrit. On ne peut le préparer comme le précédent, à cause de la décomposition que subissent les azotites sous l'influence de la chaleur en présence des sels ammoniacaux.

On l'obtient par double décomposition en traitant l'azotite de rhodium et de sodium par le chlorure d'ammonium, les deux sels étant employés en quantités équivalentes et en solutions neutres et refroidies. Le précipité qui prend naissance est lavé à l'eau froide et séché à 105°.

Il se présente sous forme d'une poudre blanche composée de cristaux microscopiques n'exerçant aucune action sur la lumière polarisée. Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, complètement insoluble dans les dissolutions concentrées de chlorure ou d'acétate d'ammonium ; il est insoluble dans l'alcool. Les acides minéraux concentrés l'attaquent comme le sel de potassium ; avec l'acide chlorhydrique concentré et chaud, on obtient le chlorure double $Rh^2Cl^3.3AzH^4Cl + 3HO$.

L'analyse de cet azotite double présente, au point de vue du dosage de l'azote, des particularités curieuses sur lesquelles je reviendrai prochainement. Sa constitution a été établie par la double décomposition d'un poids connu d'azotite de rhodium et de sodium en présence d'un excès de chlorure d'ammonium et par le dosage du rhodium.

| | Calculé. | | Trouvé 0/0. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | I. | II. | III. |
| 2Rh........ | 104,00 | 23,96 | 23,823 | 23,677 | 23,723 |

### III. — *Azotite de rhodium et de sodium* $Rh^2O^3.3AzO^3.3(NaO.AzO^3)$.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sesquichlorure de rhodium ou de chlorure double de rhodium et de sodium avec un excès d'azotite de sodium, il se formerait, d'après Lang, un précipité jaune, insoluble dans l'eau froide ou bouillante et possédant la formule $Rh^2O^3.3AzO^3.3(NaO.AzO^3)$ ; d'après Gibbs, au contraire, deux sels doubles prendraient naissance, l'un soluble, l'autre insoluble dans l'eau ; mais il n'a pas donné leurs formules. J'ai constaté qu'il ne se formait qu'un sel double $Rh^2O^3.3AzO^3.3(NaO.AzO^3)$, et que ses propriétés étaient différentes de celles que Lang lui assigne.

On le prépare de la même façon que le sel de potassium, en employant l'azotite de sodium et une dissolution de sesquichlorure de rhodium ou de chlorure double de rhodium et de sodium renfermant 40 grammes au moins de rhodium par litre. Lorsque la liqueur est complètement décolorée, on la laisse refroidir et on l'additionne de son volume d'alcool à 90 0/0 ; le précipité, constitué par l'azotite double souillé d'un peu de chlorure de sodium, est redissous dans 10 fois son poids d'eau environ, et la nouvelle dissolution additionnée encore de son volume d'alcool à 90 0/0 ; le précipité ainsi obtenu est séché, puis redissous dans l'eau ; il cristallise par évaporation de sa dissolution dans le vide.

Ce sel constitue des cristaux blancs, assez volumineux, qui agissent sur la lumière polarisée ; il est soluble dans 2 fois et demie son poids d'eau à 17° et dans 1 fois environ son poids d'eau bouillante ; il est insoluble dans l'alcool. Il peut servir à préparer d'autres azotites insolubles ; ainsi, par double décomposition avec les sels de potassium ou d'ammonium, il donne les azotites doubles correspondants. Les acides minéraux l'attaquent facilement, surtout à chaud ; avec l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorure double $Rh^2Cl^3.3NaCl + 18HO$.

| | Calculé pour $Rh^2O^3.3AzO^3.3(NaO.AzO^3)$. | | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| 2Rh ....... | 104,00 | 23,162 | 23,156 | 23,152 | 23,155 |
| 3Na ....... | 69,00 | 15,367 | 15,326 | 15,312 | 15,330 |
| 6Az ....... | 84,00 | 18,708 | 18,261 | 18,310 | 18,500 |
| 24O ......... | 162,00 | 42,763 | » | » | » |
| | 449,00 | 100,000 | | | |

### IV. — *Azotite de rhodium et de baryum* $Rh^2O^3.3AzO^3.3(BaO.AzO^3) + 12HO$.

Lang avait décrit ce sel comme étant anhydre et insoluble dans l'eau. On le prépare comme les sels correspondants de potassium et de sodium, en employant l'azotite de baryum et une dissolution de sesquichlorure de rhodium ou de chlorure double de rhodium et de sodium renfermant 20 grammes environ de rhodium par litre; le sel cristallise en partie par refroidissement, en partie par concentration de la liqueur; on le fait recristalliser dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement.

Il cristallise avec 12 équivalents d'eau qu'il perd complètement à 105-110° sans se décomposer. Les cristaux sont blancs, assez volumineux, agissent sur la lumière polarisée; le sel anhydre est soluble dans 50 fois son poids d'eau à 16° et dans 6 fois et demie son poids d'eau bouillante. L'acide chlorhydrique concentré et chaud le transforme en un mélange de sesquichlorure de rhodium et de chlorure de baryum que l'on ne peut pas faire cristalliser sous forme de chlorure double défini; on peut, par ce moyen, en précipitant le baryum par l'acide sulfurique employé en quantité calculée, obtenir du sesquichlorure de rhodium exempt d'alcali.

*Sel hydraté.*

| | Calculé pour $Rh^2O^3.3AzO^3.3(BaO.AzO^3) + 12HO$. | | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| 2Rh | 104,00 | 14,996 | 15,020 | 15,007 |
| 3Ba | 205,50 | 29,632 | 29,581 | 29,480 |
| 6Az | 84,00 | 12,113 | 12,008 | 12,010 |
| 24O | 192,00 | 35,099 | » | » |
| 12HO | 108,00 | 15,573 | 15,320 | 15,430 |
| | 693,50 | 100,000 | | |

*Sel anhydre.*

| | Calculé pour $Rh^2O^3.3AzO^3.3(BaO.AzO^3)$. | | Trouvé. | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| 2Rh | 104,00 | 17,763 | 17,894 | 17,793 |
| 3Ba | 205,50 | 32,791 | 32,669 | 32,701 |
| 6Az | 84,00 | 14,347 | 14,181 | 14,200 |
| 24O | 192,00 | 35,099 | » | » |
| | 585,50 | 100,000 | | |

Dans ces azotites doubles, les propriétés du rhodium vis-à-vis de ses réactifs ordinaires sont en quelque sorte dissimulées. Ainsi, prenons pour exemple un azotite soluble, celui de rhodium et de sodium : la soude, la baryte, le carbonate de soude, n'en précipitent pas du sesquioxyde de rhodium ni à chaud ni à froid ; la potasse, l'ammoniaque, ainsi que les carbonates de ces bases, en précipitent non du sesquioxyde de rhodium, mais les azotites doubles correspondants, qui prennent naissance à cause de leur insolubilité. L'azotite de rhodium et de baryum se comporte d'une façon analogue en présence de la baryte ou de la soude. Toutefois, l'hydrogène sulfuré et le monosulfure de sodium, lentement à froid, plus rapidement à 100°, en précipitent du sesquisulfure de rhodium insoluble dans les sulfures alcalins.

Les propriétés de ces azotites doubles sont précieuses au point de vue analytique ; elles peuvent, lorsqu'on se place dans certaines conditions spéciales, être utilisées pour l'extraction du rhodium, pour son dosage et pour sa séparation d'avec les autres métaux du platine : ce côté de la question sera développé dans un prochain travail.

Avec les sels de rhodium autres que l'azotate, le sesquichlorure ou les chlorures doubles, la réaction des azotites alcalins ne s'effectue pas dans le sens que je viens d'indiquer ; elle se complique de la formation d'autres composés variables avec chacun de ces sels.

# ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

## CHIMIE GÉNÉRALE.

**Action de l'arc électrique sur les gaz, expériences de cours; B. LEPSIUS** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1418 et 1637). — L'auteur a étudié l'action de l'arc électrique sur un certain nombre de gaz; cette action se prête à un grand nombre de belles expériences de cours, qui n'exigent chacune que quelques minutes et qui vont être décrites successivement. Ces opérations se font en général dans un tube de verre que nous appellerons tube de Lepsius et qui ressemble beaucoup aux tubes à électrolyse de Hofmann. Un tube cylindrique vertical, long de 30 centimètres et large de 40 millimètres, est fermé à la partie supérieure par un robinet à ouverture très étroite; à sa partie inférieure, il est fermé aussi et porte latéralement, un peu au-dessus du fond, un tube vertical manométrique terminé par un entonnoir et un robinet de vidange.

Un peu au-dessous du sommet du tube se trouvent en regard deux tubulures latérales qui admettent chacune un bouchon de caoutchouc recevant lui-même une tige de laiton verni. A cette tige s'adapte à l'extérieur le fil d'une pile ; à l'intérieur, un crayon en charbon de cornue ; ce sont les électrodes entre lesquelles on fera jaillir l'arc voltaïque ; il convient que les deux crayons soient disposés parallèlement à une distance de 1 à 2 millimètres et que leurs extrémités se recouvrent mutuellement sur une longueur de 1 centimètre (————). Les porte-crayons sont en laiton verni ou mieux en fer. Tout l'appareil doit être bien étanche ; les robinets, bouchons, etc., sont graissés soigneusement. Pour le courant, il suffit d'une force électromotrice de 30 à 50 volts ; on a une action plus régulière avec 60 à 80 volts. Dans chaque opération, l'appareil étant au début rempli de mercure, on introduit par le robinet supérieur un certain volume du gaz à étudier, en ayant soin de faire couler du mercure par le robinet de vidange, l'appareil ayant été au préalable grossièrement gradué, on mesure le volume gazeux en s'arrangeant de telle sorte que le mercure soit au même niveau dans le tube-laboratoire et dans le manomètre. On fait alors agir l'arc pendant quelques minutes, on mesure le volume du gaz après refroidissement, enfin on étudie la nature de celui-ci.

*Réduction de l'anhydride carbonique à l'état d'oxyde de carbone.* — Cette expérience avait été faite sous l'influence de l'étincelle d'induction par M. Hofmann (*D. ch. G.*, t. 4, p. 244). On introduit dans l'appareil un certain volume, 80 à 100 centimètres cubes, d'anhydride carbonique parfaitement sec ; on mesure le volume, puis on fait passer l'arc voltaïque. Il se produit une lumière éblouissante en même temps que le gaz se dilate rapidement. Au bout d'une minute l'action est terminée ; après refroidissement, on constate que le volume du gaz a doublé et que celui-ci est de l'oxyde de carbone pur

$$CO^2 + C = 2CO.$$

*Combustion du charbon dans l'oxygène avec formation d'oxyde de carbone.* — On opère comme précédemment en remplaçant seulement l'anhydride carbonique par de l'oxygène bien sec. Ici encore le volume gazeux double après l'expérience

$$2C + O^2 = 2CO.$$

Il est à remarquer que l'augmentation de volume commence aussitôt que le courant passe, aussi l'auteur pense-t-il que la combustion à l'état d'oxyde de carbone a lieu directement et qu'on n'a pas

$$C + O^2 = CO^2, \quad \text{puis} \quad CO^2 + C = 2CO.$$

*Rapports volumétriques entre l'oxygène, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique.* — L'auteur a fait construire pour ces expériences un grand appareil un peu différent de celui précédemment décrit, en ce qu'il est à cuvette profonde au lieu d'être à siphon. Le corps de l'appareil ressemble au tube de Lepsius ordinaire, mais il est beaucoup plus grand, environ 400 centimètres cubes; on y marque préalablement six divisions de 60 centimètres cubes chacune à partir du robinet supérieur. Il se prolonge inférieurement par un long tube cylindrique vertical, plus étroit que le réservoir; cette douille s'enfonce dans une cuvette à mercure très profonde. La longueur de l'ensemble du tube est de 77 centimètres environ. Tout l'appareil est suspendu à une hauteur variable par un fil d'acier passant sur une poulie que supporte une potence. Le tableau suivant va résumer la série des expériences de cours proposées par l'auteur; l'appareil est au début plein de mercure.

| OPÉRATIONS | RÉACTIONS | VOLUMES GAZEUX |
|---|---|---|
| 1. On introduit 60 centimètres cubes d'oxygène sec...................... | » | 1 |
| 2. On fait passer l'arc voltaïque entre les charbons pendant quelques minutes; le volume double........... | $O^2 + 2C = 2CO$ | 2 |
| 3. On ajoute de nouveau 60 centimètres cubes d'oxygène.................. | » | 3 |
| 4. On soulève le tube pour réduire la pression et on fait passer une seule étincelle électrique, explosion; on redescend le tube................. | $O^2 + 2CO = 2CO^2$ | 2 |
| 5. On fait de nouveau passer l'arc voltaïque pendant quelques minutes, le volume double................ | $2CO^2 + 2C = 4CO$ | 4 |
| 6. On ajoute 120 centimètres cubes d'oxygène........................ | » | 6 |
| 7. On fait encore jaillir une étincelle après avoir soulevé le tube, etc... | $2O^2 + 4CO = 4CO^2$ | 4 |
| 8. On introduit un fragment de potasse; absorption totale................ | $4CO^2 + 8KOH = 4CO^3K^2 + 4H^2O$ | 0 |

*Formation de l'oxyde de carbone en partant de l'anhydride sulfureux.* — On introduit dans un appareil ordinaire de Lepsius 80 centimètres cubes environ d'anhydride sulfureux bien sec, on mesure le gaz, puis on fait passer l'arc voltaïque pendant 30 à 40 secondes; on voit les charbons brûler avec une lumière bleue éblouissante en même temps que le tube se remplit d'épais nuages de soufre très divisé, lesquels se déposent bientôt sur les parois. On trouve après refroidissement que le volume gazeux a doublé et qu'il reste de l'oxyde de carbone pur

$$SO^2 + 2C = 2CO + S.$$

*Formation de l'anhydride sulfureux et sa décomposition par le charbon* (comme plus haut). — On opère dans le grand tube de Lepsius sur la cuve profonde (voir plus haut); l'appareil étant plein de mercure, on introduit 80 à 100 centimètres cubes d'oxygène sec, puis à l'aide d'un fil métallique recourbé, on fait passer un petit morceau de soufre au contact des charbons. Après avoir soulevé le tube pour raréfier l'oxygène, on fait passer un instant seulement le courant électrique; le soufre s'allume, il se fait de l'anhydride sulfureux; on a réalisé ainsi l'expérience de Lavoisier et on constate que le volume n'a pas changé.

Ensuite, abaissant l'appareil, on répète l'expérience décrite au paragraphe précédent.

*Synthèse de l'acétylène.* — On opère à l'aide du petit tube de Lepsius : 50 à 60 centimètres cubes d'hydrogène pur et sec y sont introduits, on fait jaillir l'arc électrique entre les charbons, celui-ci brille d'une lumière blanche. Au bout de quelques minutes on arrête le courant, et l'on constate après refroidissement que le volume gazeux n'a pas varié :

$$H^2 + 2C = C^2H^2.$$

On fait alors passer dans le tube, par le robinet supérieur, une solution ammoniacale de chlorure cuivreux ou d'azotate d'argent; il se forme les précipités caractéristiques d'acétylures, en même temps que le volume gazeux diminue; enfin on peut recueillir sur un filtre les acétylures et montrer leurs propriétés explosives, etc. On constate qu'il suffit d'une minute avec un courant de trois ampères pour carburer le dixième de l'hydrogène contenu dans le tube; il est donc très facile à l'aide de l'appareil de Lepsius de répéter dans un cours l'expérience de Berthelot.

*Décomposition de l'eau par le charbon incandescent électriquement.* — L'emploi de l'arc électrique permet de montrer très aisément la formation du « gaz de l'eau »; on peut du reste opérer soit avec la vapeur d'eau, soit avec l'eau liquide.

Pour décomposer la vapeur d'eau, on prend un ballon de 15 à 20 centimètres de diamètre, portant deux tubulures latérales opposées munies de bouchons de caoutchouc, lesquels admettent deux porte-crayons disposés comme ceux des autres appareils de Lepsius. Le goulot du ballon est fermé par un bouchon de caoutchouc à deux trous; l'un reçoit un tube plongeant jusqu'au fond du ballon, l'autre, un tube plus court intérieurement, lequel se rend dans une cuve à eau. On met l'appareil ainsi construit en relation avec un grand ballon plein d'eau bouillante, on chasse ainsi tout l'air. Lorsque ce résultat est atteint, ce qu'on reconnaît à ce que les bulles s'absorbent entièrement sur la cuve à eau, on fait passer l'arc électrique qui engendre une vive lumière blanche; aussitôt la condensation bruyante de la vapeur d'eau cesse et on recueille en très peu de temps plusieurs litres de gaz. Il convient dans cette expérience d'employer pour électrodes des baguettes de charbon d'un diamètre un peu gros, car elles s'usent très vite.

$$H^2O + C = H^2 + CO.$$

Le même ballon sert pour faire la même expérience sur l'eau liquide; on remplit celui-ci presque entièrement d'eau et on fait passer un fort courant. Si l'eau n'est pas très pure, on voit aux premiers instants se dégager sur les électrodes quelques fines bulles d'hydrogène et oxygène; il y a alors électrolyse. Mais bientôt les charbons deviennent incandescents au sein même de l'eau, l'arc jaillit et il se dégage des torrents d'hydrogène et d'oxyde de carbone mélangés à volumes égaux. L'expérience est très belle.

*Décomposition des hydrures gazeux; démonstration de la valence.* — Beaucoup d'hydrures de métalloïdes sont rapidement et totalement décomposés par l'arc voltaïque : si le métalloïde est peu ou point volatil à la température ordinaire, et qu'on parte d'un volume d'hydrure toujours le même, le volume d'hydrogène engendré à la fin de l'opération sera avec le volume initial dans un rapport très simple qui mesure l'atomicité du métalloïde.

Ainsi supposons que dans quatre appareils de Lepsius d'égal diamètre, mais de longueurs croissantes, on introduise 100 centimètres cubes de chacun des quatre gaz

$$IH, \quad SH^2, \quad PH^3, \quad CH^4;$$

puis que, simultanément ou successivement, on fasse jaillir pendant quelques instants l'arc voltaïque dans les quatre appareils, la décomposition aura lieu, les métalloïdes se déposant à l'état solide ou se combinant en partie au mercure, et il reste des volumes d'hydrogène égaux à 50 centimètres cubes multipliés respectivement par

1, 2, 3, 4;

nombres qui représentent l'atomicité des quatre métalloïdes.

Les gaz employés doivent être bien purs et secs. Il convient de préparer l'acide iodhydrique en chauffant dans un tube à essai quelques grammes d'acide métaphosphorique avec un poids double d'iodure de potassium; l'acide sulfhydrique par le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique; le phosphure d'hydrogène par l'iodure de phosphonium et la potasse; le méthane à la façon ordinaire.

Dans l'acide iodhydrique, l'arc électrique brille d'une magnifique lueur indigo; dans l'acide sulfhydrique, d'une lueur bleuâtre avec formation de nuages de soufre; dans le phosphure d'hydrogène l'arc est rouge éblouissant avec dépôt de nuages de phosphore rouge; enfin l'arc est blanc dans le gaz des marais, mais la lumière cesse bientôt d'être visible, à cause du dépôt de charbon sur les parois.

Dans ces expériences, si l'action de l'arc se prolonge, le charbon s'unit à l'hydrogène pour engendrer de l'acétylène; mais comme ce gaz renferme son propre volume d'hydrogène, il n'y a pas lieu de se préoccuper de cette réaction secondaire. L. B.

**Combustions sous fortes pressions; W. HEMPEL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1455).— On sait que la combustion du soufre fournit des quantités appréciables d'anhydride sulfurique, et aussi que la combustion de l'hydrogène, du gaz de l'éclairage ou du charbon à l'air produit des quantités appréciables d'acide azoteux. La pression exerce-t-elle une influence sur ces phénomènes? Telle est la question que l'auteur a cherché à résoudre.

Il se servait, pour opérer les combustions, d'une bombe doublée de platine, ayant une contenance de 28 centimètres cubes. On y comprimait l'air au moyen d'une forte pompe; quant à l'oxygène et au gaz tonnant, on les engendrait dans des appareils très résistants qu'on mettait en relation avec la bombe, le premier de ces gaz étant préparé par la méthode habituelle, le second par voie électrolytique. Les combustions étaient mises en train par l'électricité.

I. *Combustion du soufre.* — On a fait brûler du soufre dans l'oxygène sous des pressions variant de 1 à 75 atmosphères; après chaque opération, on lavait à l'eau les parois de la bombe et on dosait le rapport des acides sulfureux et sulfurique. Tandis qu'à la pression ordinaire le rapport $SO^3 : (SO^2 + SO^3)$ est environ de 2 0/0, il a atteint environ 50 0/0 sous des pressions de 40 à 50 atmosphères. Aussi, lorsqu'on ouvre la bombe, on trouve que son contenu répand à l'air des fumées et produit un sifflement lorsqu'on y verse de l'eau.

II. *Combustion de l'azote de l'air en présence du gaz tonnant.*— On comprimait dans la bombe des mélanges variables, sous diverses pressions, d'air et de gaz tonnant; après détonation, on ouvrait la bombe, on y introduisait un peu de potasse en solution concentrée et on dosait l'acide azotique par le procédé Schlœsing. On trouve ainsi que l'azote comburé croît d'une manière continue avec la pression.

III. *Combustion de l'azote simultanément avec celle du charbon dans l'oxygène.* — On brûlait du charbon dans des mélanges d'air et d'un excès d'oxygène comprimés sous diverses pressions. On titrait de même que précédemment l'acide azotique engendré. Comme plus haut, on trouve que l'azote comburé croît très sensiblement avec la pression. L'auteur s'est servi en général, comme charbon, d'un lignite tenant 2 0/0 d'azote; les composés nitreux peuvent provenir de ce lignite aussi bien que de l'air, aussi a-t-on fait quelques expériences avec du charbon de sucre, on a trouvé des quantités de produits nitreux tout à fait comparables à celles qu'avaient données le lignite. C'est donc bien une partie de l'azote atmosphérique qui est entrée en combustion. L. B.

**Addition à une note précédente sur la mesure des densités de vapeur; C. SCHALL** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1701). — L'auteur complète sur quelques points la description d'un appareil analogue à celui de V. Meyer qu'il a proposé précédemment pour la détermination des densités de vapeur (*Ibid.*, p. 919; *Bull.*, 3e sér. t. **4**, p. 363); il ajoute certains détails expérimentaux et donne des tableaux de mesures effectuées soit à la pression ordinaire dans un gaz inerte, soit sous pression réduite. L'accord avec la théorie est très satisfaisant. Il y a lieu de remarquer les nombres trouvés pour le soufre : à la température de 573° environ dans un gaz inerte, ce métalloïde fournit des nombres conduisant à la formule $S^8$; à des températures plus élevées, on retombe sur la formule bien connue $S^6$. L. B.

**Sur la constitution des solutions** (IV); **J. RÜDORFF** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1846). — Dans ses précédents mémoires [*Bull.* (2), t. **49**, p. 619; t. **50**, p. 362; (3) t. **1**, p. 352], l'auteur a fait voir que si l'on soumet à la dialyse des solutions de sels doubles, on peut avoir, suivant les cas, des phénomènes très différents. La plupart des sels doubles subissent une véritable dialyse, c'est-à-dire qu'un des deux sels simples composants traverse la cloison plus aisément que l'autre, tandis que d'autres sels doubles traversent la cloison sans subir la moindre décomposition. Les sels de la première classe sont ceux dans lesquels les sels composants n'ont l'un pour l'autre qu'une faible affinité chimique (aluns, sulfates doubles de la série magnésienne, etc.); les sels de la seconde catégorie sont ceux qui forment des espèces chimiques véritablement stables (par exemple beaucoup de cyanures doubles). Ceci amène l'auteur à penser que la plupart des sels doubles sont dédoublés en leurs composants simples dans leurs solutions aqueuses. Ce dédoublement est-il total ou bien au contraire limité, à la façon de ce qu'on observe dans les phénomènes de dissociation? L'auteur s'est demandé, en outre, si deux sels étant dissous dans l'eau exercent sur les propriétés physiques de celle-ci une action résultante égale à la somme de celles qu'auraient exercées chacun des deux sels pris isolément. Aujourd'hui il publie une série de déterminations cryoscopiques relatives aux solutions mixtes de deux sels. Il s'agit de savoir si l'abaissement du point de congélation de l'eau, dans laquelle on a dissous deux sels, est la somme des abaissements qu'aurait produits de son côté chacun des deux sels. Or, l'expérience montre nettement (si l'on ne considère que des solutions étendues) qu'il en est rigoureusement ainsi, toutes les fois que les deux sels ne peuvent se combiner pour former un sel double; dans le cas contraire, l'abaissement résultant diffère de la somme des composants.

Pour montrer le phénomène de la manière la plus saisissante, il convient d'opérer comme il suit : formons deux solutions aqueuses de deux sels offrant par rapport à l'eau pure la même dépression (d'après la loi de Raoult, les concentrations de ces deux solutions sont proportionnelles aux poids moléculaires des deux sels), puis mélangeons les deux solutions et observons la nouvelle dépression. Si les deux sels ne s'unissent pas pour former un sel double, la dépression pour la solution mixte est précisément égale à celle des composantes; c'est ce qui a lieu, par exemple, pour les mélanges suivants : chlorures d'ammonium et de potassium, chlorures d'ammonium et de baryum, chlorures de manganèse et de sodium, azotates de sodium et de plomb.

Au contraire, on observe un abaissement résultant sensiblement inférieur à ceux des composants, lorsqu'on a affaire à deux corps possédant l'un pour l'autre quelque affinité, par exemple acide sulfurique et sulfate d'ammoniaque, cyanures de potassium et de mercure, anhydride chromique et chromate de potassium, acide sulfurique et sulfate de potassium, chlorure cuivrique et sel ammoniac, chlorures de manganèse et d'ammonium, sulfates d'aluminium et d'ammonium. L. B.

**Sur le diamant; A. KRAUSE** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2409). — L'auteur a eu la curiosité de rechercher si l'anhydride carbonique produit par la combustion du diamant était rigoureusement identique avec celui qu'engendre la combustion des autres variétés de carbone. Ayant donc brûlé du diamant ($0^{gr},26$) dans un tube à combustion, il a recueilli dans une solution d'ammoniaque l'anhydride carbonique formé; puis, par l'addition d'une quantité convenable de soude pure, suivie d'une évaporation, il a obtenu du carbonate de sodium qui s'est montré de tout point identique dans ses diverses propriétés chimiques avec le sel habituel. L. B.

**Soufre octaédrique obtenu en partant de l'acide sulfhydrique; F.-B. AHRENS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2708).— On sait que les solutions d'acide sulfhydrique exposées à l'air déposent à la longue du soufre à l'état amorphe; si on emploie pour dissoudre l'acide sulfhydrique un liquide susceptible de dissoudre le soufre, celui-ci pourra se déposer à l'état cristallin. C'est ce qui a lieu lorsqu'on abandonne dans un flacon mal bouché de la pyridine ou de la picoline saturée de gaz hydrogène sulfuré; on trouve au bout de quelques jours un dépôt de soufre en petits octaèdres. Une autre portion de soufre reste dissoute dans la base pyridique; celle-ci avait, du reste, absorbé un peu d'humidité de l'air. Si, à la solution pyridique récente d'acide sulfhydrique, on ajoute un excès d'eau, on voit se déposer du soufre amorphe. L. B.

**Action du zinc sur l'acide sulfurique étendu; F. PULLINGER** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 815). — L'auteur étudie l'influence que peut exercer la présence de matières étrangères en solution dans la liqueur, ou encore l'état de la surface du métal, sur la rapidité avec laquelle le zinc chimiquement pur se dissout dans l'acide sulfurique étendu. Le zinc était préparé en redistillant dans le vide le zinc chimiquement pur du commerce, et recommençant deux fois cette opération en ayant soin à chaque fois de rejeter les portions les plus volatiles et les moins volatiles. Le zinc pur était ensuite fondu dans le vide, filtré dans cet état à travers une tube capillaire et coulé en bulles sphériques. On a étudié successivement l'influence exercée par l'état de la surface du zinc, la présence de l'air dissous dans la liqueur, celle de diverses matières ajoutées à celle-ci, comme les acides sulfhydrique, sulfureux, hyposulfureux, l'eau oxygénée, l'acide persulfurique, l'acide iodhydrique. Voici les conclusions tirées des expériences :

Le zinc pur à surface parfaitement polie est absolument inattaquable par l'acide sulfurique étendu ayant préalablement subi une ébullition prolongée. Le zinc pur à surface rugueuse est attaqué rapidement, mais moins vite par les acides bouillis que par ceux qui ne l'ont pas été.

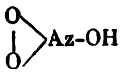
Les agents oxydants comme l'acide sulfurique chargé d'acide persulfurique par voie d'électrolyse, l'eau oxygénée, l'acide azotique, accroissent la vitesse de dissolution.

Les agents réducteurs, comme l'acide iodhydrique, arrêtent presque entièrement la dissolution; ceux qui renferment du soufre, comme l'acide sulfureux, sont sans action.

Il n'est pas impossible que si le zinc à surface rugueuse se dissout dans l'acide sulfurique, la cause du phénomène réside dans l'action de présence d'un peu d'acide persulfurique.

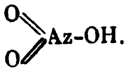
En tous cas, il est très probable que, si l'on réussissait à réaliser de l'acide sulfurique étendu absolument exempt de substances étrangères, celui-ci serait, aux températures habituelles, absolument sans action sur le zinc pur, poli ou dépoli. L. B.

**Sur la réfraction moléculaire des azotates; R. LOEWENHERZ** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2180). — M. Kanonnikoff a récemment publié un travail [*Journ. d. russ. phys. chem. Ges.*, 1884 (I), p. 119] sur la réfraction moléculaire de l'acide azotique et des azotates métalliques. On peut, pour l'acide azotique, hésiter entre les deux formules de constitution suivantes :



$\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!>\text{Az-OH}$

et



$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\gg\text{Az-OH.}$

Les déterminations de M. Kanonnikoff le font pencher pour la première de ces deux formules. L'auteur a effectué un travail analogue sur plusieurs éthers azotiques, les azotates d'éthyle, de propyle, d'isobutyle et d'amyle ; il a fait sur ces corps des déterminations de pouvoirs réfringents moléculaires

$$\left(\frac{M}{d}(n-1) \quad \text{ou} \quad \frac{M}{d}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}\right),$$

et comparant les nombres trouvés avec ceux calculés, montre que, dans les éthers azotiques, la seconde formule de constitution est celle qui approche le plus de la vérité, contrairement à ce qui a lieu pour les nitrates minéraux. L. B.

**Liquation des alliages d'or et de platine ; E. MATTHEY** (*Chem. News,* t. **61**, p. 111). — Si l'on fait fondre un alliage d'or et de platine, on observe pendant le refroidissement des phénomènes de liquation. Le centre du lingot est plus riche en platine que la périphérie. C'est ainsi qu'en fondant un mélange de 900 parties d'or fin et de 100 parties de platine pur, l'auteur a obtenu un lingot renfermant :

| | Au centre. | A la périphérie. |
|---|---|---|
| Or | 845 | 900 |
| Platine | 146 | 98 |

X. R.

## CHIMIE MINÉRALE.

**Formation d'acide azoteux et d'ammoniaque aux dépens de l'azote libre ; O. LOEW** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1443). — L'auteur s'est assuré que la mousse de platine desséchée, qui au contact de l'eau pure et de l'air, n'engendre ni acide azoteux, ni ammoniaque, produit aussitôt ces deux corps, lorsqu'elle est mise au contact d'une solution de soude. Si cette dernière est très étendue (1/1000), on a encore la réaction de l'acide azoteux, mais non plus celle de l'ammoniaque.

Lorsque la mousse de platine a été mise au contact de composés chlorés, elle devient tout à fait inactive, sans doute par suite de la formation d'un peu de chlorure platineux. L'auteur rapproche l'action de la mousse de platine sur l'azote atmosphérique de celle des cellules végétales. L. B.

**Sur la cristallisation de la soude caustique au sein de l'alcool isobutylique ; C. GÖTTIG** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2246). — Une solution saturée de soude pure dans l'alcool isobutylique ayant été évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique, a laissé déposer au bout de quelques jours des cristaux prismatiques allongés, possédant une densité voisine de celle de l'eau et tournoyant vivement avant de se dissoudre, lorsqu'on les projette à la surface de ce liquide. Leur composition s'exprime par la formule $NaOH + 6C^4H^{10}O$ ; dans le dessiccateur à acide sulfurique, ils s'effleurissent lentement en perdant 5 molécules d'alcool isobutylique. L. B.

**Sur l'action mutuelle de l'iode et du chlorate de potassium en présence de l'eau; H. BASSETT** (*Chem. soc.*, t. **57**, p. 760). — L'auteur a répété un grand nombre de fois, en variant sans cesse les proportions des éléments réagissants, la préparation classique de l'iodate de potassium due à Millon. Il n'a jamais observé de dégagement de chlore, mais de chlorure d'iode, et, si la température s'élève, d'iode libre.

L. B.

**Action de l'oxyde de carbone sur le nickel; L. MOND, C. LANGER et F. QUINCKE** (*Chem. soc.*, t. **57**, p. 749). — Lorsqu'on fait passer de l'oxyde de carbone sur du nickel finement divisé, chauffé à une température comprise entre 350 et 450°, l'oxyde du carbone est décomposé avec formation d'anhydride carbonique, et il se fait une poudre noire amorphe, de composition variable, contenant du carbone et du nickel. Une très faible quantité de ce métal suffit, surtout au début, pour décomposer de grandes quantités d'oxyde de carbone ; l'action se ralentit avec le temps, mais est encore sensible au bout de plusieurs semaines.

La poudre noire ainsi obtenue renfermait, par exemple, 85 0/0 de charbon et 15 0/0 de nickel ; une partie de ce métal, mais non la totalité, peut être extraite par l'action des acides. Le charbon de la substance est très attaquable par la vapeur d'eau ; ainsi, la substance, chauffée à 350° dans un courant de vapeur d'eau, fournit de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique, mais pas d'oxyde de carbone. D'autre part, si on laisse le carbure de nickel se refroidir dans un courant d'oxyde de carbone, on trouve que celui-ci acquiert la propriété, lorsqu'on l'enflamme à la sortie du tube, de brûler avec une flamme rouge et, en outre, si l'on chauffe avec un bec Bunsen un point d'un tube où circule l'oxyde de carbone ayant passé sur le carbure, on obtient un anneau métallique formé de nickel mélangé d'une petite quantité de charbon. En répétant et variant cette expérience, les auteurs sont arrivés à prouver qu'il se fait alors un composé volatil particulier, formé de nickel uni à de l'oxyde de carbone ; on peut appeler ce nouveau corps le *carboxyde de nickel.*

Lorsque du nickel finement divisé, comme le métal réduit de l'oxyde par l'hydrogène, est chauffé vers 400° dans un courant d'oxyde de carbone, puis refroidi lentement au sein de ce dernier gaz, on voit que celui-ci est très rapidement absorbé par le nickel aussitôt que la température s'est abaissée vers 100° ; si l'on continue à faire passer l'oxyde de carbone, ou si on le remplace par un gaz inerte, on trouve que le mélange gazeux peut renfermer jusqu'à 30 0/0 de carboxyde de nickel. Au bout d'une heure, l'action se ralentit et finit par cesser ; mais il suffit de chauffer de nouveau le métal vers 400° pour pouvoir reproduire le phénomène, et ainsi de suite indéfiniment. Si le gaz contenant le carboxyde est chauffé au-dessus de 150°, on voit son volume augmenter en même temps qu'il se fait un dépôt miroitant de nickel souillé de carbone, lequel provient de la réaction secondaire du nickel sur l'oxyde de carbone avec formation d'anhydride carbonique, ainsi qu'il a été dit.

En prenant de l'oxyde de carbone chargé de carboxyde, dosant au préalable l'oxyde de carbone préexistant à l'état libre dans le mélange gazeux, puis chauffant le mélange dans un tube capillaire à 180° jusqu'à ce que le volume devienne constant, enfin pesant le nickel déposé et mesurant l'augmentation du volume gazeux, on est arrivé à des chiffres qui donnent au nouveau produit la composition $Ni(CO)^4$.

Le carboxyde de nickel mélangé à d'autres gaz n'est attaqué à froid ni par les acides, ni par les alcalis ; mais il est absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal avec décoloration, puis dépôt de cuivre, et aussi par le nitrate d'argent ammoniacal avec dépôt d'argent. Au contact du chlore, il donne du chlorure de nickel et du chlorure de carboxyle ; de même avec le brome. Un courant de gaz chargé de carboxyde de nickel étant introduit dans un bec Bunsen, fournit une belle flamme rouge, avec des raies spectrales particulières ; le phénomène est visible même avec des traces de carboxyde.

On peut isoler à l'état de pureté le carboxyde de nickel, en profitant de sa facile liquéfaction par le froid ; pour préparer avantageusement ce corps, on remplit un tube à combustion avec de l'oxyde de nickel, on réduit celui-ci par l'hydrogène et après refroidissement dans ce gaz, on fait passer un courant d'oxyde de carbone pur et sec, sans qu'il soit nécessaire de chauffer le tube. On fait passer le gaz sortant du tube dans un tube en Y muni d'un matras plongé dans un mélange réfrigérant (comme pour la liquéfaction de l'anhydride sulfureux). De plus, on faisait repasser le gaz oxyde de carbone, au sortir du réfrigérant, sur le nickel, de telle sorte que le gaz parcourût un même cycle indéfiniment. On voit ainsi jusqu'à 10 à 15 grammes d'un liquide incolore, très réfringent et très mobile, s'accumuler dans le matras. Quand il cesse de s'en former, on arrête l'opération, on chauffe de nouveau le tube à 400° en le faisant parcourir par un courant d'hydrogène, et l'on recommence, etc.

Le carboxyde de nickel bout à 43° sous la pression $751^{mm}$; sa densité à 17° est 1,3185 ; il se congèle à —25° sous forme de cristaux aciculaires. Il est soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine ou le chloroforme. Il n'est attaqué ni par les acides étendus, ni par les lessives alcalines, ni par l'acide chlorhydrique concentré. Mais il est oxydé par l'acide nitrique concentré ou par l'eau régale. L'analyse du liquide isolé faite par le même procédé que celle de la vapeur diluée dans un gaz inerte, a conduit encore à la formule $Ni(CO)^4$. La densité de vapeur par la méthode de V. Meyer à 50° est 6,01 ; calculé pour $Ni(CO)^4$, 5,9. C'est la première mesure de densité de vapeur faite sur un composé du nickel; elle conduit pour le poids atomique de ce métal à un nombre voisin de 58. Enfin, le carboxyde de nickel à l'état de pureté, chauffé vers 60°, se décompose avec une violente explosion. On ne peut, bien entendu, que faire des hypothèses sur la constitution chimique de ce singulier composé.

On ne réussit pas à produire de composé analogue avec les autres métaux, notamment le cobalt, le fer, le cuivre, le platine. Le cobalt, en particulier, chauffé doucement dans l'oxyde de carbone, se dépouille du nickel qu'il peut renfermer à l'état d'impureté, et le dégage à l'état de carboxyde, mais sans donner lui-même rien de semblable; le résidu est du cobalt absolument exempt de nickel. Les deux métaux sont ainsi bien séparés.

Les auteurs ont pris le poids atomique du nickel extrait du carboxyde, en mesurant le rapport NiO : Ni réduit par l'hydrogène. Ils arrivent ainsi aux chiffres 58,52 à 58,64, très voisins du chiffre donné par Russell, pour le nickel connu jusqu'à présent.

L. B.

**Sur un nouvel isomère du sel vert de Magnus; A. COSSA** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2508). — On connaissait jusqu'ici quatre composés isomères ou polymères répondant à la composition $(PtCl^2.2AzH^3)^n$, y compris le sel vert de Magnus. Par l'action d'une solution concentrée de nitrate d'ammonium sur ce dernier sel, l'auteur a réussi à obtenir un nouveau composé isomérique des précédents ; on verra plus loin quelle constitution il lui attribue.

Si l'on fait bouillir le sel vert de Magnus avec une solution d'azotate d'ammonium, il se fait un mélange de plusieurs corps, parmi lesquels prédominent le nouvel isomère, le chloronitrate de platinodiammonium et le chlorure de platosammonium ; les proportions relatives de ces divers sels varient avec celles des corps réagissants et avec la durée de l'expérience. Pour avoir le meilleur rendement au point de vue du nouveau sel, il faut faire bouillir pendant longtemps 10 grammes au moins de sel vert avec une solution concentrée de nitrate d'ammonium, en ayant soin de renouveler l'eau, et cesser l'opération lorsque la liqueur vire du brun au jaune clair.

Le nouveau sel est parfaitement insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau ; 100 parties de ce liquide à 17° dissolvent 0,34 partie de sel, et à l'ébullition 1,82 partie. Par refroidissement, la solution faite à chaud laisse déposer le sel en lamelles jaunes semblables à l'or mussif. Leur densité est 3,61 ; leur forme cristalline est quadratique, tandis que les autres sels de même composition possèdent des formes cristallines et des propriétés optiques différentes. On verra plus loin qu'il s'agit d'une véritable isomérie et non d'un simple dimorphisme.

Bouilli avec un excès d'ammoniaque, le sel fixe celle-ci en se transformant totalement en chlorure de platosodiammonium. Quant aux agents oxydants (chlore, permanganate, chlorure platinique) ils agissent sur le nouveau sel autrement que sur les chlorures de platosammonium et de platososemidiammonium, lesquels sont alors transformés en chlorures des deux platinammoniums correspondants. Le nouveau sel soumis à l'oxydation, au lieu de fournir un mélange de ceux-ci, se transforme partiellement en chlorhydrate de platinodiamine $PtCl^4.4AzH^3$ ; il est donc vraisemblable qu'il renferme le groupement de la platosodiamine.

L'auteur discute alors les formules de constitution qu'on pourrait attribuer au nouveau sel ; il fait voir que le facteur *n* doit être au moins égal à 3. La molécule est donc $(PtCl^2.2AzH^3)^3$. Si l'on sépare de celle-ci le chlorure de platosodiammonium $PtCl^2.4AzH^3$, il reste un résidu $Pt^2Cl^4.2AzH^3$, qu'il y a lieu, après discussion, de regarder non comme formé d'un chloroplatinite de platosammo nium ou de platososemiammonium, mais comme composé de deux molécules du sel $PtCl^2.AzH^3$, c'est-à-dire $Cl\text{-}Pt\text{-}AzH^3Cl$, chlorhydrate du chloramidure platineux $Cl\text{-}Pt\text{-}AzH^2$.

L'auteur appelle le corps $PtCl^2.AzH^3$ *chlorure de platososemi-ammonium* et fait remarquer qu'il n'a pu réussir à l'obtenir à l'état de liberté. En résumé, le nouveau sel est une combinaison moléculaire de 1 molécule de chlorure de platosodiammonium avec 2 molécules de platososemiammonium :

$$PtCl^2.4AzH^3.2(PtCl^2.AzH^3).$$

On peut préparer un *chlorure double de potassium et de platososemiammonium* en traitant le nouvel isomère par une quantité équivalente de chloroplatinite de potassium ; il se fait du sel vert de Magnus, insoluble, tandis que le chlorure double en question reste dissous ; c'est un simple échange entre $Pt(AzH^3)^4$ et $K^2$ :

$$2(PtCl^2.AzH^3).PtCl^2.4AzH^3 + PtCl^4K^2 = 2(PtCl^2.AzH^3.KCl) + PtCl^2.4AzH^3.PtCl^2.$$

Le chlorure double cristallise avec 1 molécule d'eau, soit $PtCl^2.AzH^3.KCl.H^2O$, en prismes anorthiques, offrant un dichroïsme marqué dans les nuances jaunes et orangées. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool ; l'alcool bouillant en dépose du platine. Par calcination, il se dédouble en platine, acide chlorhydrique, chlorures de potassium et d'ammonium. Chauffé longtemps avec de l'acide chlorhydrique, il fournit du sel ammoniac et du chloroplatinite de potassium ; le produit de cette opération, traité par le chlorure de platosodiammonium, engendre le chloroplatinite correspondant, c'est-à-dire le sel vert de Magnus ; par suite d'oxydation, on voit aussi se déposer un peu de chloroplatinate de potassium ou d'ammonium. L'ammoniaque peut se fixer sur le chlorure double et fournir des chlorhydrates de platosamines plus riches en ammoniaque. Par ébullition avec une lessive de soude, le sel ne dégage pas d'ammoniaque en quantité appréciable ; mais il se fait une substance noire, amorphe, exempte de chlore ; ce composé, qui n'offre pas de composition constante, détone violemment par la chaleur. Une solution froide du chlorure double $PtCl^2.AzH^3.KCl$, traitée par un excès d'azotate d'argent, ne précipite à l'état de KCl que les deux tiers du chlore ; le restant n'est précipité qu'à la suite d'une ébullition prolongée, ce qui vient à l'appui de la formule $ClPtAzH^2.HCl.KCl$.

Les chlorures mercurique, stannique, zincique ne fournissent pas de précipité. Les sulfocyanate et sulfocyanoplatinate de potassium donnent des précipités amorphes jaune-brun, solubles dans un excès de réactif; formés de sulfocyanate ou de sulfocyanoplatinate de platososemiammonium.

Si le chlorure double est traité par une quantité équivalente de chlorure de platosodiammonium, il régénère le nouveau sel isomère de celui de Magnus, dont il a été d'abord question. C'est un simple échange entre $Pt(AzH^3)^4$ et $K^2$ :

$$2(PtCl^2.AzH^3.KCl) + PtCl^2.4AzH^3 = 2(PtCl^2.AzH^3).PtCl^2.4AzH^3 + 2KCl.$$

Par l'action des oxydants (permanganate ou chlore), deux atomes de chlore viennent se fixer sur la molécule du chlorure double $PtCl^2.AzH^3.KCl$ ; il s'engendre un chlorure double de potassium et de platinosemiammonium qui cristallise en prismes anorthiques avec 1 molécule d'eau $PtCl^4.AzH^3.KCl.H^2O$. On peut encore préparer ce dernier sel en faisant agir le chlore sur le nouvel isomère du sel de Magnus, filtrant pour séparer le chlorhydrate de platinodiammonium peu soluble, concentrant la liqueur et ajoutant du chlorure de potassium. L'auteur n'a pas encore réussi à isoler à l'état libre le chlorure $PtCl^4.AzH^3$.

Si l'on fait réagir l'un sur l'autre le chlorure de platosodiammonium et le chlorure double de potassium et de platinosemiammonium, on a, comme plus haut, un échange entre $Pt(AzH^3)^4$ et $K^2$ :

$$2(PtCl^4.AzH^3.KCl) + PtCl^2.4AzH^3 = 2(PtCl^4.AzH^3).PtCl^2.4AzH^3 + 2KCl.$$

Le nouveau sel se dépose en aiguilles rouge-cinabre ; il est peu stable. Dès la température ordinaire, il subit spontanément le dédoublement suivant, remarquable par la transposition d'une partie du chlore :

$$2(PtCl^4.AzH^3).PtCl^2.4AzH^3 = 2(PtCl^2.AzH^3) + PtCl^4.4AzH^3.$$

Enfin on peut ajouter, relativement au chlorure double $PtCl^2.AzH^3.KCl$, que ce corps prend naissance, accompagné d'autres produits, lorsqu'on fait agir une quantité limitée d'ammoniaque sur le chloroplatinite de potassium. L. B.

**Sur les sulfovanadates ; G. KRÜSS** et **K. OHNMAIS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2547). — Ces sulfosels ont été entrevus par Berzélius (*Pogg. Ann.*, 1831, t. **22**), W. Kay (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **207**, p. 50), Norblad (*Upsala Univ. Aarsskr.*, 1874), et l'un des auteurs, M. Krüss, avait émis l'idée (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **225**, p. 1 ; *D. ch. G.*, t. **16**, p. 2044, et t. **17**, p. 1769) qu'il doit en exister une série comparable à celle des sulfomolybdates. Or, on voit qu'il en est bien ainsi, ce qui éloigne le vanadium du niobium et du tantale, ainsi que du titane et du chrome. Les sels obtenus dérivent non seulement de l'acide sulfovanadique normal $VS(SH)^3$, mais aussi de ses anhydrosulfides partiels, les acides pyrosulfovanadique $V^2S^7H^4$ et métasulfovanadique $VS^3H$, souvent avec remplacement partiel du soufre par de l'oxygène.

*Sulfovanadate d'ammonium* $VS^4(AzH^4)^3$. — On dissout à froid du métavanadate d'ammonium dans une solution d'ammoniaque de densité 0,898, on refroidit à 0° et on fait passer pendant plusieurs heures un courant d'acide sulfhydrique. La liqueur se colore en rouge avec dépôt d'un précipité brun amorphe, lequel finit par se redissoudre dans le sulfhydrate d'ammonium sursaturé d'acide sulfhydrique, en donnant une liqueur violet foncé. Au bout de quelques semaines, cette liqueur laisse déposer des cristaux de sulfovanadate triammonique.

Le même sel s'obtient plus rapidement et plus aisément lorsqu'on part de sels alcalins plus solubles que le métavanadate d'ammonium, comme le métavanadate de potassium ou le pyrovanadate de sodium. A leur solution, on ajoute du sulfhydrate d'ammonium ; bientôt il se dépose, non des sulfosels sodiques ou potassiques, mais le sulfovanadate d'ammonium, qui est moins soluble dans un excès de $AzH^4SH$.

Le sulfovanadate triammonique ressemble beaucoup d'aspect et de couleur au permanganate de potassium ; sa densité est 1,6202. Il cristallise en prismes orthorhombiques : $a : b : c = 0,9825 : 1 : 1,1742$.

*Pyro-oxyhexasulfovanadate d'ammonium* $V^2S^6O(AzH^4)^4$. — Si l'on opère comme précédemment en faisant agir l'acide sulfhydrique sur une solution de métavanadate d'ammonium dans l'ammoniaque, mais en ayant soin de prendre celle-ci de densité supérieure à 0,898, au lieu de sulfovanadate normal, on obtient des oxysulfosels plus acides, appartenant en général à la série pyro.

Ainsi, si la densité de l'ammoniaque est 0,9512, on a une liqueur rouge qui dépose, au bout de quelques mois, des cristaux du sel $V^2S^6O(AzH^4)^4$. Cristaux à faces très striées, de couleur un peu plus foncée que le sel précédent, avec reflet un peu verdâtre ; densité, 1,7155.

*Pyro-oxyhexasulfovanadate de potassium* $V^2S^6OK^4 + nH^2O$. — On dissout du vanadate de potassium dans une lessive de potasse de densité 1,472, puis on fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique, en ayant soin de refroidir à 0° et d'éviter l'accès de l'air. Il se dépose, au bout de quelque temps, sur les parois du vase, des cristaux du sel $V^2S^6OK^4 + 3H^2O$ ; le poids du sulfosel formé atteint 50 0/0 de celui du vanadate d'où l'on est parti. Les cristaux ressemblent tout à fait à ceux du permanganate de potassium ; leur densité est 2,1443. Chauffés progressivement jusqu'à 150°, ils perdent toute leur eau de cristallisation ; chauffés sans précaution, ils fondent dans celle-ci en donnant un liquide rouge-cerise ; à une température plus élevée, ils dégagent du soufre et laissent un résidu noir.

Les eaux-mères de la préparation du sel précédent, évaporées dans le vide sec, déposent en quelques jours de beaux cristaux d'un hydrate inférieur $V^2S^6OK^4 + 1,5H^2O$ ; densité 2,1195.

*Sulfovanadates mixtes d'ammonium et de potassium.* — Si l'on mélange une solution de sulfovanadate d'ammonium dans le sulfhydrate d'ammonium avec une solution de vanadate de potassium dans la potasse saturée d'acide sulfhydrique, on voit bientôt se déposer d'abondants cristaux renfermant de l'ammonium et du potassium à la fois. Ces cristaux, très beaux, sont isomorphes avec le sulfovanadate triammonique ; on a sans doute affaire au mélange isomorphe $VS^4[AzH^4.K]^3$.

*Oxytrisulfovanadate de sodium* $VS^3ONa^3 + 5H^2O$. — On sature avec de l'acide sulfhydrique 30 centimètres cubes de lessive de soude de densité 1,122 ; on y ajoute 3 grammes de pyrovanadate de sodium dissous dans 6 centimètres cubes d'eau ; la liqueur colorée en rouge vif est refroidie à 0° et soumise pendant quatre heures à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique ; on trouve alors qu'il s'est déposé un précipité cristallin qu'on jette sur un filtre et qu'on lave à l'alcool, en ayant soin de maintenir toujours la température voisine de 0° ; autrement le sel tomberait en déliquescence. On recueille ainsi de petits cristaux rouge-brun foncé, à reflet métallique prononcé, très hygroscopiques ; leur composition s'exprime par $VS^3ONa^3 + 5H^2O$. Doucement chauffés, les cristaux subissent la fusion aqueuse, puis se déshydratent ; au rouge, le sel anhydre subit la fusion ignée, sans décomposition, en fournissant un liquide limpide, rouge foncé.

*Oxymonosulfovanadate de sodium* $VSO^3Na^3 + 10H^2O$. — Une solution presque bouillante de pyrovanadate de sodium est additionnée de sulfhydrate de sodium récent, portée à l'ébullition, filtrée pour séparer un léger précipité, et rapidement refroidie. On ajoute alors à 1 volume de liqueur 3 volumes d'alcool ; il se dépose au fond du vase une couche huileuse rouge, qui, après lavages répétés à l'alcool absolu, se prend en une masse cristalline radiée. Les cristaux, essorés et séchés, sont de couleur orange ; leur densité est de 1,7727.

L. B.

**Recherches sur le glucinium; G. KRÜSS** et **H. MORAHT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2552). — Dans un précédent mémoire, les auteurs ont observé (*Ibid.*, p. 727-737; *Bull.*, 3ᵉ s., t. **4**, p. 377) que la glucine réputée pure était encore souillée d'une terre soluble dans l'acide chlorhydrique concentré avec une coloration verdâtre, et ont montré que, par l'emploi du sulfure d'ammonium, on peut éliminer cette impureté. Dans la présente note, ils annoncent qu'ils ont repris sur leur glucine tout à fait pure la détermination du poids atomique du glucinium, en se servant de la méthode de MM. Nilson et Pettersson (*D. ch. G.*, t. **13**, p. 1451), qui consiste à calciner progressivement jusqu'au rouge-cerise, dans un courant d'air ammoniacal, le sulfate de glucinium cristallisé, en sorte qu'on mesure le rapport $(SO^4Gl.4H^2O) : GlO$. Les sels cristallisés provenaient de la partie moyenne d'une cristallisation de sulfate ayant subi deux ou trois cristallisations antérieures; ils étaient essorés au moyen de papier buvard, pulvérisés au mortier d'agate, pressés de nouveau entre des feuilles de papier buvard et finalement desséchés sous une cloche au voisinage d'anhydride phosphorique. Les pesées et la calcination se faisaient dans un creuset de platine bien exempt de fer. Nous renvoyons au mémoire original pour les détails des expériences; bornons-nous à dire que l'on a trouvé ainsi $Gl'' = 9,028$ pour $O = 15,96$, moyenne de 16 expériences avec un écart maximum $\pm 0,034$. Ce chiffre est un peu plus faible que celui trouvé par MM. Nilson et Pettersson, soit 9,081.

Quant au produit qui souille la glucine, les auteurs n'ont pu encore en poursuivre l'étude, à cause de sa très faible proportion.

L. B.

**Sur la composition de quelques sels doubles du rhodium; K. SEUBERT** et **K. KOBBÉ** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2556). — Les auteurs étudient quelques sels doubles de rhodium qu'ils avaient espéré pouvoir servir à la détermination du poids atomique de ce métal, mais qu'ils ont depuis reconnus impropres à cet usage.

*Chlororhodate de potassium.* — Du rhodium en éponge finement divisé est mélangé intimement avec du chlorure de potassium, et le tout chauffé dans un courant de chlore suivant le procédé Wöhler; on reprend par l'eau, on filtre pour séparer un peu de métal inattaqué, et on évapore la liqueur dans le vide. Il se dépose de petits cristaux brillants, rouge foncé, de *chlororhodate tétrapotassique* $4KCl.Rh^2Cl^6.2H^2O$, dont l'analyse a été faite par voie de réduction dans l'hydrogène. Ce sel a déjà été obtenu par Berzélius. Si on sature sa dissolution au moyen d'un courant de gaz acide chlorhydrique, il se fait un dépôt de chlorure de potassium, tandis que la liqueur, séparée de ce sel et concentrée dans le vide, fournit des prismes transparents rouge foncé, très brillants, peu solubles, efflorescents dans l'air très sec, de *chlororhodate hexapotassique* $6KCl.Rh^2Cl^6.3H^2O$. La teneur en eau ($3H^2O$) se rapporte au sel effleuri ; Claus avait trouvé que le sel non effleuri renferme $6H^2O$ (ainsi que le sel ammonique) et perd la moitié de son eau par exposition à l'air. M. Leidié (*C. R.*, t. **106**, p. 1079) n'avait pu réussir à préparer ces chlororhodates hexalcalins.

*Sulfite sodico-rhodeux.* — Le rhodium pur est chauffé avec du sel marin dans un courant de chlore ; on reprend par l'eau, on sature la liqueur avec du gaz acide chlorhydrique qui précipite le chlorure de sodium ; on filtre pour séparer celui-ci, et la liqueur filtrée est, suivant le procédé Bunsen (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **146**, p. 279), additionnée d'un grand excès de bisulfite de sodium en solution saturée. On chauffe au bain-marie, et la liqueur, primitivement rouge, se décolore peu à peu en déposant un volumineux précipité jaune, légèrement verdâtre, ressemblant beaucoup au chlorure purpuréo-rhodique $Rh^2Cl^6.10AzH^3$. Ce précipité étant presque insoluble dans l'eau froide, est lavé à fond sur un filtre jusqu'à ce que la liqueur commence à passer trouble ; ensuite on le sèche à la température ordinaire dans un dessiccateur à anhydride phosphorique.

Pour l'analyse, le sel a été fondu avec du nitre et du carbonate de sodium ; on reprend par l'eau qui dissout les sels alcalins, on filtre et on dose dans cette liqueur le soufre, qui est passé à l'état de sulfate. Le filtre retient du bioxyde de rhodium $RhO^2$ qu'on lave soigneusement à l'eau additionnée d'un peu de sel ammoniac, qu'on sèche et qu'on calcine dans l'hydrogène, et qui fournit le rhodium. Quant au sodium, on le dose dans un essai spécial par calcination du sel primitif dans l'hydrogène ; on reprend par l'eau acidulée d'un peu d'acide chlorhydrique, on filtre et on pèse le sel marin contenu dans la liqueur. On arrive ainsi pour le sel à la formule $3SO^3Na^2.2SO^3Rh.4{,}5H^2O$. Il est à remarquer que les sulfites doubles de sodium et d'iridium ou de platine n'offrent pas des compositions correspondantes.

Le sel est très peu soluble dans l'eau, même bouillante ; la solution est trouble ; il se dissout aisément à chaud dans l'acide azotique étendu, avec dégagement d'acide sulfureux et formation d'une liqueur jaunâtre, qui, par l'addition d'acide chlorhydrique, vire au rouge. Si l'on ajoute alors de l'ammoniaque, on a un précipité jaune d'hydrate rhodique $Rh^2(OH)^6.2H^2O$. Le sel donne avec l'acide sulfurique concentré une liqueur brune, qui, par évaporation de l'excès d'acide, fournit le sel suivant.

*Sulfate sodico-rhodique.* — Ce sel a été décrit par Bunsen (*loc. cit.*), qui a remarqué sa grande stabilité. Pour le préparer, on traite dans une capsule de platine le sulfite sodico-rhodeux par l'acide sulfurique concentré, en chauffant le tout au bain de sable et ayant soin d'ajouter le sel par petites portions. Celui-ci se dissout avec dégagement d'anhydride sulfureux et formation d'un liquide brun qui, évaporé, laisse un résidu rougeâtre ; on lave à l'eau qui dissout le sulfate de sodium et laisse le sulfate double. La solution était parfaitement incolore, ce qui prouve la pureté du rhodium ; si ce métal avait renfermé la moindre trace d'iridium, la liqueur aurait eu une belle couleur vert foncé, semblable à celle des manganates alcalins et due à du sulfate iridique. On épuise le résidu par l'eau, puis par l'eau régale étendue, puis de nouveau par l'eau pure, jusqu'à ce que la liqueur passe trouble. Il reste un résidu amorphe granuleux ou pulvérulent d'une couleur rose-chair ; l'analyse en a été faite en procédant à peu près comme pour le sel précédent. On trouve ainsi que c'est un *sulfate sodico-rhodique* anhydre $(SO^4)^4Na^2Rh^2$ ; autrement dit c'est une sorte d'alun anhydre $SO^4Na^2.(SO^4)^3Rh^2$. L. B.

**Sur la réduction des composés oxygénés par le magnésium** (IV); **C. WINKLER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2642-2668). — Le présent mémoire est consacré aux oxydes des éléments du quatrième groupe formé d'éléments tétratomiques ; aujourd'hui, on traitera du carbone, du silicium, du titane et du zirconium, devant étudier plus tard le cérium, le thorium, le germanium, l'étain et le plomb.

*Carbone.* — Divers auteurs ont déjà observé que le magnésium est combustible dans une atmosphère d'anhydride carbonique. Ainsi une spirale de ruban de magnésium enflammé à l'air, et plongée rapidement dans un flacon rempli d'anhydride carbonique ne s'éteint pas, mais continue à brûler avec une lumière éclatante et formation de nuages de magnésie ; seulement, on remarque des crépitations et des projections d'étincelles, qui ne se produisent pas dans l'air ; la combustion terminée, on trouve que la magnésie engendrée est colorée en gris par une trace de charbon, tandis que l'atmosphère du flacon renferme de l'oxyde de carbone. Il est possible que, sous l'influence de la haute température produite par la combustion du métal, il y ait dissociation de $CO^2$ en $CO + O$.

On peut encore opérer en chauffant un paquet de rubans de magnésium dans un tube à combustion parcouru par un courant d'anhydride carbonique. Si le métal est chauffé au-dessous du rouge, on le voit perdre son éclat et son poli superficiels. Il s'engendre de l'oxyde de carbone, tandis que le métal se recouvre d'une croûte renfermant un carbure de magnésium avec un peu de charbon. Si l'on pousse jusqu'au rouge vif, il y a combustion vive et formation de magnésie et de charbon. Dans le cas où l'on remplace le magnésium en ruban ou fil, par la poudre de ce métal, les réactions sont rendues plus faciles, mais marchent dans le même sens que précédemment.

Au lieu de faire réagir le magnésium sur l'anhydride carbonique, on peut le faire réagir sur les carbonates. On a vu dans des précédents mémoires l'action des carbonates alcalins; on va voir comment agissent les carbonates alcalino-terreux. Du carbonate de calcium précipité pur et sec a été intimement mélangé avec du magnésium en poudre ($3Mg$ pour $CaCO^3$), placé dans une nacelle de porcelaine et chauffé dans un courant d'hydrogène. Au rouge, il y tout à coup déflagration avec sifflement, gerbe d'étincelles rouges et projection d'une partie de la masse hors du tube en même temps que les parois de celui-ci s'incrustent d'une poussière grisâtre. Il reste une masse grise, friable, à odeur désagréable, qui, traitée par l'eau chaude ou par les acides étendus, dégage des torrents d'hydrogène infect. Après traitement par l'acide chlorhydrique, il reste un résidu charbonneux magnésifère. La craie réagit absolument comme le carbonate précipité. Dans ces expériences, il restait du magnésium n'ayant pas réagi.

Si l'on répète les mêmes opérations en prenant seulement $2Mg$ pour $CaCO^3$, les choses se passent à peu près de même, la réaction est un peu plus vive et produit une sourde explosion. Une flamme orangée, due au dégagement de l'oxyde de carbone, jaillit du tube. Le produit de la réaction est noirâtre, fortement alcalin et offre à peu près les mêmes réactions que tout à l'heure. Enfin, si l'on opère seulement avec 1 atome de magnésium pour 1 molécule de carbonate, la réaction est bien moins vive; il se dégage encore de l'oxyde de carbone, et il reste un mélange grisâtre et peu charbonneux de magnésie et de chaux. On a sans doute, en résumé :

$$CO^3Ca + 3Mg = Ca + C + 3MgO,$$

$$CO^3Ca + 2Mg = Ca + CO + 2MgO = CaO + C + 2MgO,$$

$$CO^3Ca + Mg = CaO + CO + MgO.$$

Les carbonates de strontium et de baryum réagissent de même (quoique avec plus d'énergie encore); un mélange de magnésium en poudre avec du carbonate de baryum détone violemment au rouge. L'auteur a en outre essayé l'action de l'aluminium en lingots sur le carbonate de baryum : le mélange, chauffé pendant six heures bien à l'abri de l'air au fourneau à vent, laisse l'aluminium sous forme de masses encore métalliques, mais cassantes et rugueuses. Celles-ci, traitées par l'acide chlorhydrique, dégagent de l'hydrogène infect et laissent du charbon amorphe (pas de carbone cristallisé) et de minces lamelles blanches, cristallines, d'aluminate de baryum.

L'auteur examine ensuite l'action du magnésium sur l'oxyde de carbone. Un ruban de ce métal, enflammé à l'air, s'éteint aussitôt lorsqu'on le plonge dans l'oxyde de carbone. Mais si l'on chauffe le magnésium dans un tube à combustion parcouru par un courant d'oxyde de carbone, on voit se produire à peu près les mêmes phénomènes que dans l'anhydride carbonique. Au-dessous du rouge, le métal se recouvre lentement d'une croûte noirâtre de carbure de magnésium; si l'on atteint le rouge, il y a combustion moins vive que dans $CO^2$, mais encore très manifeste. Il reste une masse noirâtre friable, qui est formée d'un mélange de magnésie, de carbone magnésifère et de traces seulement de magnésium ou de carbure attaquable aux acides.

Ces résidus charbonneux renferment du magnésium non attaquable par l'acide chlorhydrique, et ressemblent tout à fait à du noir de fumée; grillés à l'air, ils laissent une cendre blanche formée de magnésie. Qu'ils soient obtenus en partant de $CO^2$ ou de CO, ils tiennent environ 16 0/0 de magnésium, ce qui répond à peu près à la formule $MgC^{10}$. Mais il est bien vraisemblable qu'on est en présence d'un excès de charbon mélangé d'un carbure moins carburé.

L'auteur a cherché à préparer synthétiquement un carbure de magnésium, par exemple le carbure normal qui serait $Mg{=}C{=}Mg$, en partant des éléments. Du magnésium a été chauffé en contact de noir de fumée calciné pur, dans un courant d'hydrogène, à une température voisine de celle de la distillation du magnésium. Il n'y a pas eu de réaction vive, mais au bout de deux heures, le magnésium avait noirci à la surface, par suite d'un commencement de cémentation. Le métal, traité par l'acide chlorhydrique, dégageait de l'hydrogène infect et laissait un résidu charbonneux (4 0/0), analogue aux précédents. La même réaction, faite dans un creuset brasqué et luté, n'a pas réussi, parce qu'il s'est fait de l'azoture de magnésium aux dépens de l'azote atmosphérique.

On a ensuite essayé de réaliser la réaction suivante :

$$CO^3Ca + 5Mg = Mg^2C + Ca + 3MgO.$$

Le mélange était chauffé dans des nacelles de porcelaine placées dans un tube à combustion traversé par un courant d'hydrogène; en ayant soin de chauffer localement et progressivement, on arrivait en général à éviter les déflagrations dont on a parlé plus haut. Il restait dans les nacelles une masse grise, qui était sans doute riche en carbure de magnésium. En effet, par l'acide chlorhydrique, elle se dissolvait, laissant un résidu charbonneux semblable aux précédents, en dégageant de l'hydrogène infect qui brûlait avec une flamme éclairante et un peu fuligineuse; ce gaz renfermait un carbure d'hydrogène, car il déposait un anneau de charbon lorsqu'on le faisait passer dans un tube chauffé au rouge; et il réagissait à froid sur une solution d'azotate d'argent, en fournissant un précipité grisâtre assez abondant, ainsi qu'un dépôt miroitant sur les parois du vase.

Il n'est pas impossible que les résidus charbonneux, dont il a été question, renferment, en outre du carbone ou du magnésium, aussi de l'hydrogène et de l'oxygène; ceci est vraisemblable par analogie avec ce qui a lieu pour le silicium, le titane et le zirconium, mais la matière était trop peu abondante pour être l'objet d'une analyse.

*Silicium.* — Plusieurs auteurs se sont occupés de l'action du magnésium sur le silicium ou la silice; on peut citer Wöhler (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **107**, p. 112 et t. **137**, p. 369); Geuther (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. **95**, p. 424), et M. Gattermann (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 186; *Bull.*, 3e série, t. **1**er, p. 719). Ces savants ont obtenu des siliciures de magnésium de diverses compositions ; celui de Wöhler était $Mg^4Si^3$, celui de Geuther cristallisé était $Mg^5Si^3$, tandis que la formule d'un siliciure de magnésium normal serait $Mg{=}Si{=}Mg$. L'auteur a cherché à préparer ce dernier corps $Mg^2Si$ en calcinant, au sein d'un courant d'hydrogène, un mélange intime de magnésium en poudre (2 at.) avec du silicium cristallisé finement pulvérisé (1 at.). La masse étant chauffée progressivement, il y a eu tout à coup une légère incandescence, accompagnée d'un faible foisonnement; il reste une substance poreuse et friable de couleur gris-bleu. Pour être sûr d'avoir un produit bien homogène, on a pulvérisé finement cette masse et on l'a soumise à une seconde calcination dans l'hydrogène. Dans l'une et l'autre calcination, on évitait d'aller jusqu'au rouge vif, afin d'éviter toute perte de magnésium par volatilisation. L'auteur pense qu'on a ainsi préparé le siliciure normal $Mg^2Si$, et que les produits décrits par Wöhler et par Geuther étaient essentiellement formés de ce siliciure, mélangé d'éléments étrangers (silicium libre ou autres siliciures). Calciné pendant une demi-heure dans l'hydrogène au rouge vif, le siliciure $Mg^2Si$ perd 5.7 0/0 de son magnésium, c'est-à-dire plus que le produit de Geuther dans les mêmes conditions. Il se montre au microscope complètement amorphe. Avec l'acide chlorhydrique concentré, il dégage du siliciure d'hydrogène spontanément inflammable; si l'acide est dilué, le gaz ne s'enflamme pas de lui-même, et il reste un résidu renfermant du silicium, de l'hydrogène et de l'oxygène. L'acide acétique agit comme l'acide chlorhydrique, mais avec moins d'énergie. L'acide sulfurique concentré réagit avec violence, avec formation de soufre et de silicium amorphe, en même temps qu'il se dégage d'épaisses fumées d'acide sulfurique. L'acide fluorhydrique attaque lentement le siliciure en fournissant du fluorure de magnésium insoluble. L'acide azotique concentré réagit presque avec explosion ; il reste un résidu de silicium amorphe. Les lessives alcalines sont sans action. Une solution de sel ammoniac attaque assez rapidement le siliciure même à froid, en dégageant de l'hydrogène et laissant un résidu floconneux d'anhydride siliciformique coloré en brunâtre par une trace de silicium.

$$2Mg^2Si + 8AzH^4Cl + 3H^2O = 4MgCl^2 + Si^2H^2O^3 + 8AzH^3 + 12H.$$

Les solutions de chlorures métalliques attaquent aussi le siliciure, même lorsqu'elles sont neutres. Il y a dégagement d'hydrogène, dépôt de silicium, parfois formation de silice ou d'hydroxydes inférieurs ; s'il y a des métaux lourds en solution, ils sont réduits.

L'action du magnésium sur la silice a été bien étudiée par M. Gattermann (*loc. cit.*); l'auteur a fait lui-même quelques expériences en partant du quartz pur porphyrisé. Celui-ci, mêlé intimement avec la poudre de magnésium ($SiO^2$ pour 2Mg), forme une matière qui, chauffée en quantité un peu notable dans un tube à essai, donne lieu à de véritables explosions. Pour avoir une réaction plus tranquille, il faut opérer dans une nacelle au sein d'un courant d'hydrogène; les masses ainsi obtenues sont friables, poreuses et peu homogènes, marbrées de brun et de bleuâtre, ce qui indique qu'il se fait du silicium et du siliciure de magnésium. Il est bon d'opérer la réaction en présence d'un excès de magnésie; on obtient ainsi, en reprenant, par l'acide chlorhydrique la dissolution de la magnésie et du siliciure, tandis qu'il reste du silicium.

Il y a lieu de remarquer que le siliciure de magnésium, chauffé quelque temps avec de la silice, est lui-même susceptible de la réduire; il s'engendre du silicium, de la magnésie et, par réaction secondaire, du bisilicate de magnésium.

Dans aucune des expériences précitées on ne voit se former de protoxyde de silicium; du reste, le silicium calciné avec de la silice ne réagit pas sur celle-ci.

Le magnésium réagit vivement lorsqu'on le chauffe avec des silicates pulvérisés (enstatite, verre de Bohême); si le silicate est à base d'alcali, le métal alcalin est volatilisé.

*Titane.* — L'anhydride titanique extrait du fluotitanate de potassium était soigneusement débarrassé de toute trace de fluor; on le dissolvait dans l'acide sulfurique concentré bouillant, dans une capsule de platine; le sulfate titanique était calciné, pulvérisé, humecté d'ammoniaque et calciné de nouveau.

Dans l'espoir de réduire l'anhydride titanique à l'état de titane métallique, on a chauffé un mélange intime de 1 molécule de $TiO^2$ avec 2 atomes de magnésium en poudre. La réaction se passe, au moins en apparence, comme dans le cas de la silice; si l'on opère sur une dizaine de grammes de mélange, il y a une violente explosion; mais en procédant sur des masses plus petites, dans des nacelles disposées dans un tube à combustion que parcourt un courant d'hydrogène, on peut, comme dans le cas de la silice, recueillir les produits de la réaction. Lorsque le mélange atteint le rouge, il devient le siège d'un vif dégagement de chaleur et de lumière, une partie du magnésium distille. On laisse complètement refroidir dans l'hydrogène et on recueille une masse noire lustrée par places, assez pyrophorique, partiellement soluble dans les acides chlorhydrique et acétique, ainsi que dans le chlorure d'ammonium, en dégageant de l'hydrogène sensiblement pur (en tout cas exempt de tout gaz, comme serait $TiH^4$). L'acide chlorhydrique se colore en violet par suite de la formation d'un peu de sesquichlorure $Ti^2Cl^6$.

Il reste un résidu qui va être étudié; pour se le procurer, le mieux est de laisser digérer pendant 12 heures la masse avec de l'acide acétique concentré, de jeter la poudre sur un filtre, de laver à l'eau et sécher à une très douce chaleur pour éviter l'inflammation spontanée. On termine la dessiccation par un chauffage à 150° dans un courant d'hydrogène; le produit étant refroidi dans ce gaz, on substitue à l'hydrogène un courant d'anhydride carbonique, et on conserve la masse pendant quelque temps dans ce dernier gaz. Elle a perdu alors sa grande inflammabilité et peut être maniée.

On a ainsi une poudre brune presque noire, inattaquable aux acides concentrés froids, très peu attaquable par ceux-ci à chaud. L'acide chlorhydrique finit par se charger d'un peu de $Ti^2Cl^6$ en se colorant en violet. Les lessives alcalines sont sans action. La poudre, laissée pendant quelques heures au contact d'acide chlorhydrique ou acétique ou de sel ammoniac concentrés, cède au liquide une certaine quantité de magnésium. Le résidu calciné à l'air, ou mieux dans l'oxygène pour éviter la formation d'azotures de titane, brûle en augmentant de poids et laissant de l'anhydride titanique. De ces données et des essais quantitatifs qu'il a faits, l'auteur conclut qu'il ne s'engendre pas de titane métallique, ni de titanure de magnésium, mais du protoxyde de titane et du bititanate de magnésium :

$$2TiO^2 + Mg = TiO + TiO^3Mg.$$

Dans l'espoir d'obtenir un titanure de magnésium, on a fait ensuite des essais de réduction de l'anhydride titanique par un excès de magnésium ($TiO^2$ pour 4Mg), en procédant comme plus haut. Le mélange chauffé devient tout à coup incandescent, tandis que ses particules s'agitent vivement. Si l'on chauffe encore un quart d'heure, et qu'on laisse refroidir dans l'hydrogène, on recueille une masse noire, non métallique, très attaquable par les acides étendus ou par les solutions de sel ammoniac, avec vif dégagement d'hydrogène. Pour étudier cet hydrogène et recueillir la partie insoluble, on a opéré dans un petit flacon refroidi à 0° l'attaque de la matière par l'acide chlorhydrique, et on a opéré sur le gaz comme dans l'appareil de Marsh. On a vu ainsi que le gaz ne donne aucun anneau, que sa flamme ne fournit ni enduit métallique, ni fumées, ce qui exclut la présence d'hydrogène titané. Il reste, l'attaque terminée, une poudre noire excessivement divisée; on la jette sur un filtre à la trompe, on lave à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool, enfin à l'éther, et on sèche dans le vide.

On obtient ainsi une poudre noire, très peu attaquable aux acides, attaquable partiellement par la lessive de potasse, avec dégagement d'hydrogène. Par calcination à l'abri de l'air, ce corps dégage de l'hydrogène; grillé à l'air, il brûle d'abord avec une flamme non éclairante due à ce gaz, puis il laisse un résidu d'anhydride titanique. On a profité de cette circonstance pour y doser l'hydrogène par voie de combustion; le résidu resté dans la nacelle a été attaqué par le bisulfate de potassium. On a dosé le titane et aussi le magnésium. Si l'on admet que ce corps est à l'état de bititanate de magnésium $TiO^3Mg$ (24 0/0 environ de la poudre), le reste serait composé d'une substance ternaire $Ti^3HO^4$, que la chaleur dédoublerait en $Ti^3O^4 + H$.

*Zirconium.* — On a suivi absolument la même marche que pour le titane : la zircone, chauffée avec la poudre de magnésium ($ZrO^2$ pour $2Mg$), donne lieu, au rouge vif, à une réaction très tranquille, sans dégagement de chaleur bien net. La masse noircit ; après refroidissement, on a pulvérisé celle-ci et recommencé la calcination dans l'hydrogène. Il est resté alors une poudre noire, attaquable par les acides ou la solution de sel ammoniac, avec dégagement d'hydrogène infect ; la liqueur se charge de magnésie mais non de zircone, et elle reste incolore. Le résidu est une poudre noire qu'on épuise d'abord par l'eau renfermant un peu de sel ammoniac, par l'alcool, puis par l'éther, et qu'on sèche ensuite dans l'hydrogène à 120°. Cette substance est très pyrophorique ; la combustion a lieu d'abord avec une flamme pâle et laisse de la zircone. D'après l'augmentation de poids à l'oxydation, on voit qu'on a affaire à un composé ternaire hydrogéné peu éloigné de $ZrO$.

On a fait des expériences semblables en employant un excès de magnésium ($ZrO^2$ pour $4Mg$) ; on recueille ainsi une poudre noire, qu'on a traitée par l'acide chlorhydrique étendu dans un petit appareil de Marsh refroidi à 0° ; le gaz brûlait avec une flamme non éclairante, sans fumée ni enduit ; il ne donnait pas d'anneau par calcination. Cependant il possédait une odeur désagréable et donnait un très léger précipité brun-jaunâtre dans l'azotate d'argent ; peut-être renfermait-il une trace d'un hydrogène zirconié ? La liqueur dans le flacon ne renfermait que du chlorure de magnésium, non de zirconium ; il restait une poudre excessivement fine, qu'on a recueillie sur un filtre, à la trompe, lavée à l'acide chlorhydrique très étendu, à l'alcool et à l'éther, enfin séchée dans le vide. On a ainsi une poudre noire, à peu près inattaquable aux acides même à chaud, attaquable en partie par les lessives alcalines avec dégagement d'hydrogène. Cette matière est très pyrophorique ; elle brûle d'abord avec une flamme d'hydrogène et laisse ensuite un résidu de zircone. Calcinée à l'abri de l'air, elle dégage de l'hydrogène en laissant un résidu très pyrophorique, mais brûlant sans flamme. L'analyse de la substance a été faite comme dans le cas de la combinaison analogue fournie par le titane (voyez plus haut) ; elle renferme une faible quantité de magnésium. Si l'on admet que ce corps est à l'état de zirconate $ZrO^3Mg$ et qu'on en tienne compte (1 0/0 de la masse), on trouve que le reste serait formé d'un composé ternaire $Zr^3H^3O^4$, que la chaleur seule décompose sans doute en $3ZrO + H^2O + H$.

Si l'on répète la réduction de la zircone en employant peu de magnésium (Mg pour $ZrO^2$), et procédant du reste comme il a été dit plus haut, on a encore une réaction un peu plus vive qui engendre une poudre noire, ayant à peu près les mêmes propriétés que les produits précédents. Si on l'épuise par l'acide chlorhydrique, il reste un résidu noir pulvérulent, très pyrophorique à la façon des précédents, mais brûlant sans flamme. On est sans doute en présence du protoxyde de zirconium ZrO. L. B.

**Sur les sels cobaltamine-mercuriques ; G. VORTMANN** et **E. BORSBACH** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2803). — L'un des auteurs, M. Vortmann, a publié en commun avec M. Morgulis (*Ibid*, t. **22**, p. 2644 ; *Bull.*, 3e s., t. **2**, p. 355) la description de sels qui peuvent être considérés comme des chlorures ammoniaco-cobaltiques, dans lesquels une partie des atomes d'hydrogène sont remplacés par un nombre égal de groupements HgCl ou HgOH. Aujourd'hui les auteurs font connaître un certain nombre de dérivés iodés correspondants.

Si à une solution aqueuse de chlorure lutéocobaltique, on ajoute du réactif de Nessler fortement alcalinisé, on obtient un précipité floconneux, volumineux, brun clair, insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides, rapidement altérable à l'air humide, mais pouvant se conserver à l'état sec. Ce corps a pour formule $Co^2Az^{12}H^{32}(HgOH)^4I^4(OH)^2$.

Si l'on mélange une solution de 1 molécule de chlorure lutéocobaltique avec 4 molécules d'iodure mercurique (à l'état d'iodomercurate de potassium) et 4 molécules de soude, on voit se précipiter une belle poudre rouge cristalline $Co^2Az^{12}H^{33}(HgI)^3I^6$. Ce sel, trituré avec une lessive de soude, pâlit légèrement de nuance et prend la composition $Co^2Az^{12}H^{32}(HgI)^4I^6$. On peut obtenir aussi directement ce sel en opérant comme pour la préparation du précédent, mais employant un excès de soude.

Par l'addition du réactif de Nessler à une solution de chlorure purpuréocobaltique (décammonié), on obtient un précipité jaune floconneux, dont la composition s'altère pendant qu'on le lave sur le filtre. Mais si l'on mélange des solutions de chlorure purpuréocobaltique et d'iodomercurate de potassium additionné d'un peu de soude, on voit se faire un précipité jaune, qui peut être lavé et séché sans altération. Ce corps est soluble dans un excès d'iodure de potassium ; il est peu soluble dans les acides qu'il colore en rouge. Sa composition s'exprime par $Co^2Az^{10}H^{20}(HgI)^4(HgOH)^6I^6$.

Le même corps peut encore s'obtenir en deux temps : préparer d'abord le précipité à composition variable dont il a été question plus haut, puis le faire digérer avec de la soude.

Si l'on mélange des solutions de chlorure roséocobaltique et d'iodomercurate de potassium en présence de très peu de soude (1 à 2 c. c. de lessive à 10 0/0 pour 1 gr. de sel roséo), on obtient le sel $Co^2Az^{10}H^{27}(HgI)^3I^6$. Si la lessive de soude est en excès (5 c. c. pour 1 gr. de sel), le précipité offre la composition $Co^2Az^{10}H^{26}(HgI)^4I^6$. Enfin si la soude est en plus grand excès, on arrive au sel $Co^2Az^{10}(HgI)^4I^4(OH)^2$, en poudre brun-jaunâtre.

Le chlorure octamine-purpuréocobaltique, traité de même, ne fournit qu'un seul sel, brun-jaunâtre, analogue aux précédents : $Co^2Az^8H^{18}(HgOH)^6I^6$.

Le chlorure octamine-roséocobaltique, traité par l'iodomercurate de potassium en présence de peu de soude (10 c. c. de lessive à 10 0/0 pour 1 gr. de sel roséo), donne un précipité brun, soluble dans les acides chlorhydrique ou azotique, du sel $Co^2Az^8H^{21}(HgI)^3I^6$. Si la soude est en plus forte quantité (15 à 20 c. c. de lessive), le précipité est rouge-brun $Co^2Az^8H^{20}(HgI)^4I^6$, et si la soude est en plus grand excès, il est brun avec la composition $Co^2Az^8H^{20}(HgI)^4I^4(OH)^2$.

L. B.

**Sur les hyposulfites** (IV); **A. FOCK** et **K. KLÜSS** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1753). — *Hyposulfites de potassium et de cadmium.*— On obtient le sel $5S^2O^3K^2.3S^2O^3Cd$, lorsqu'on mélange volumes égaux de solutions saturées d'hyposulfite de potassium et d'acétate de cadmium; la liqueur se prend en masse cristalline, qu'on essore à la trompe et qu'on fait recristalliser en redissolvant dans l'eau à 50° et laissant refroidir. Cristaux aciculaires, brillants, légèrement jaunâtres, inaltérables à l'air, dérivant d'un prisme clinorhombique $a : b : c = 1{,}3203 : 1 : 0{,}95646$ ; $\beta = 87°34'$; faces $h^1\ p\ g^1\ o^1\ m\ e^1$. L'allongement a lieu suivant l'axe de symétrie, macles $o^1$.

Le sel $3S^2O^3K^2,S^2O^3Cd + 2H^2O$ prend naissance lorsqu'on mélange les deux solutions des sels simples, l'hyposulfite étant en grand excès ; par l'addition d'alcool, on voit se précipiter un sel blanc cristallin, qu'on peut faire recristalliser, par dissolution dans l'eau chaude et refroidissement, en beaux cristaux incolores prismatiques ou tabulaires, très stables, perdant une molécule d'eau dans le vide sec. Ce sont des prismes clinorhombiques : $a : b : c = 1{,}5103 : 1 : 0{,}9631$ ; $\beta = 79°21'$; faces : $h^1\ p\ m\ h^5\ a^1\ o^1\ h^7$ $(b^1\ d^{1/3}\ g^1)$.

*Hyposulfites de sodium et de cadmium.* — Si l'on mélange des solutions concentrées d'hyposulfite de sodium et d'acétate de cadmium, l'hyposulfite étant en grand excès, puis qu'on ajoute de l'alcool, on voit se déposer une couche huileuse jaunâtre; celle-ci étant séparée, puis évaporée dans le vide sec, fournit de gros cristaux tabulaires, légèrement jaunâtres, du sel

$$3S^2O^3Na^2 . S^2O^3Cd + 16H^2O,$$

déjà décrit par M. Jochum (*Thèse*, Berlin, 1885); ces cristaux sont inaltérables à l'air, mais finissent par perdre toute leur eau dans le vide sec. Ce sont des prismes clinorhombiques

$$a : b : c = 1,136 : 1 : 0,3492 ; \beta = 76^\circ 25'.$$

Faces : $g^1$ $h^1$ $e^1$ $m$ ; clivage $g^1$.

En répétant la même expérience sans employer un excès d'hyposulfite, on recueille des cristaux jaunes déliquescents, moins aisément cristallisables que les précédents et qui n'en diffèrent que par un moindre degré d'hydratation ; c'est le sel

$$3S^2O^3Na^2 . S^2O^3Cd + 3H^2O.$$

Ils perdent 1 molécule d'eau dans le vide sec; leur forme dérive d'un prisme anorthique offrant les faces $m$ $t$ $o^1$ également développées, et parfois la face $g^1$. Les cristaux sont assez mal formés ; on a pu mesurer les angles $g^1 t = 136^\circ 14'$ ; $m t = 107^\circ 38'$, $g^1 o^1 = 94^\circ 8'$ ; $t o^1 = 129^\circ 56'$.

Des trois autres sels doubles préparés par MM. Vortmann et Padberg, l'un ne cristallise pas distinctement et les deux autres n'ont pu être obtenus de nouveau par les auteurs.

*Hyposulfites d'ammonium et de cadmium.* — En mélangeant des solutions renfermant de l'acétate de cadmium et un excès d'hyposulfite d'ammonium, puis ajoutant de l'alcool, on voit se précipiter un sel blanc cristallin, qu'on peut faire recristalliser dans l'eau en gros cristaux tabulaires incolores ou jaunâtres, inaltérables à l'air. Ce corps est le sel $3S^2O^3(AzH^4)^2 . S^2O^3Cd + 3H^2O$ ; il perd toute son eau dans le vide sec. Prismes clinorhombiques $a : b : c = 0,976 : 1 : 1,0026$ ; $\beta = 83^\circ 45'$ ; faces : $h^1$ $p$ $m$ $g^3$ $a^1$ $o^1$ $e^1$ $(b^{1/3}$ $d^1$ $g^{1/2})$.

Les auteurs ont obtenu une seule fois, en ajoutant l'alcool, le dépôt d'un liquide huileux un peu jaunâtre qui, séparé et évaporé dans le vide, fournit de grosses tables rhomboïdales d'un sel moins hydraté que le précédent, soit $3S^2O^3(AzH^4)^2 . S^2O^3Cd + H^2O$.

Prismes orthorhombiques $a : b : c = 0{,}4317 : 1 : 0{,}4187$ ; faces : $g^1\ m\ e^1\ e_3$ ; clivage $p$. Tous les essais faits pour préparer de nouveau ce sel ont échoué, on retombait sur l'hydrate à $3H^2O$.

Si l'on opère de même que plus haut, mais en prenant moins d'hyposulfite (3 mol. pour 2 mol. d'acétate de cadmium) on a encore une huile jaunâtre qui, séparée et évaporée dans le vide, fournit bientôt de grands cristaux jaunâtres anhydres du sel

$$S^2O^3(AzH^4)^2.S^2O^3Cd.$$

Prismes clinorhombiques $a : b : c = 0{,}8216 : 1 : 1{,}5560$ ; $\beta = 82°15'$. Faces : $h^1\ p\ m\ e'$ ; clivage très facile $p$.

*Hyposulfites de baryum et de cadmium.* — Lorsqu'on abandonne à elle-même une solution aqueuse renfermant 1 molécule de sulfate de cadmium et 2 molécules d'hyposulfite de baryum, on remarque au bout de quelques jours qu'au milieu du dépôt de sulfate de baryum, il s'engendre de petites aiguilles très légèrement jaunâtres. Il est difficile de les séparer par lévigation d'avec le sulfate de baryum ; il vaut mieux traiter tout le dépôt par l'eau bouillante et filtrer la liqueur : il se dépose par refroidissement de fines aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide, du sel $2S^2O^3Ba,S^2O^3Cd + 8H^2O$. Prismes anorthiques $a : b : c = 0{,}9871 : 1 : 0{,}8595$ ; $\alpha = 80°15'$ ; $\beta = 91°37'$ ; $\gamma = 57°50'$. Faces : $h^1\ g^1\ p\ o^1\ t$ ; macles $t$.

Si dans les préparations précédentes, après avoir filtré pour retenir le sulfate de baryum, on ajoute de l'alcool, il se précipite une poudre cristalline. Celle-ci étant redissoute dans l'eau chaude et la solution abandonnée à l'évaporation spontanée, on recueille de petites lamelles jaunâtres, assez peu solubles dans l'eau froide, du sel $3S^2O^3Ba,S^2O^3Cd + 8H^2O$. Prismes anorthiques : $a : b : c = 0{,}6997 : 1 : 0{,}6441$ ; $\alpha = 94°18'$ ; $\beta = 91°18'$ ; $\gamma = 79°11'$. Faces : $g^1\ h^1\ p\ t\ o^1\ a^1$ ; clivage $g^1$.

*Hyposulfite de strontium et de cadmium,*

$$3S^2O^3Sr.S^2O^3Cd + 10\,H^2O.$$

S'obtient en mélangeant des solutions concentrées de 4 molécules d'hyposulfite de strontium pour 1 molécule d'acétate de cadmium, ajoutant de l'alcool, séparant la couche huileuse qui se dépose et l'évaporant dans le vide sec. Cristaux tabulaires, très mal formés et indéterminables.

Les auteurs n'ont pu obtenir de sels cristallisés en cherchant à préparer un hyposulfite de calcium et de cadmium. L. B.

**Sur la constitution chimique du talc; J. W. CLARKE** et **E. A. SCHNEIDER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1537). — Les auteurs ont chauffé à 400° dans un courant de gaz chlorhydrique sec divers minéraux silicatés ; tandis que beaucoup comme la serpentine, les chlorites, sont fortement attaqués, au contraire, le talc résiste à ce mode d'attaque et, repris par l'eau acidulée, ne lui cède que des traces de chlorure de magnésium. Or, le talc, dont la composition s'exprime par la formule brute $3MgO.H^2O.4SiO^2$, est regardé par les uns comme un bisilicate acide $(SiO^3)^4Mg^3H^2$, et par les autres, notamment par M. Groth, comme dérivant d'un anhydride silicique plus condensé, mais renfermant deux résidus MgOH, autrement dit comme le sel $Mg(Si^2O^5)^2(MgOH)^2$. L'auteur pense que la seconde formule est à rejeter, un tel corps devant céder à l'acide chlorhydrique deux atomes de magnésium. Une autre raison, conduisant aux mêmes conclusions, est tirée de ce fait que le talc n'est nullement attaqué par digestion avec une solution bouillante de carbonate de sodium ; si on recommence l'expérience dans des conditions semblables, mais en opérant sur du talc préalablement calciné, on trouve qu'il cède alors à la solution alcaline le quart de la silice que renfermait sa molécule. Ce fait s'explique si on admet que le talc est $(SiO^3)^4Mg^3H^2$ lequel se dédouble par la chaleur en $3SiO^3Mg + SiO^2 + H^2O$. Si le talc était $Mg(Si^2O^5.MgOH)^2$, il devrait bien perdre $H^2O$ par la chaleur, mais on ne comprendrait pas que l'anhydride $Mg(Si^2O^5.Mg)^2O$ pût céder de la silice. L. B.

**Action de l'hyposulfite de sodium sur les sels d'argent; J. FOGH** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 709). — Si on traite en proportions équivalentes le nitrate d'argent par l'hyposulfite de sodium en solutions très étendues, on observe la formation d'un précipité blanc, qui se transforme presque aussitôt en précipité noir. Il s'est fait d'abord, en effet, de l'hyposulfite d'argent qui se décompose en sulfure d'argent et acide sulfurique libre. La quantité totale de chaleur dégagée est de $22^{cal},6$, la formation d'hyposulfite d'argent dégageant $2^{cal},6$, sa décomposition 20 calories.

Mais la combinaison de l'hyposulfite d'argent avec l'hyposulfite de sodium dégageant $17^{cal},4$, il en résulte que si on verse de l'azotate d'argent dans un grand excès d'hyposulfite de sodium, le précipité blanc se redissout, et la quantité totale de chaleur dégagée est de 20 calories (2,6 + 17,4).

Cette grande chaleur de formation du sel double 17,4 explique l'action de l'hyposulfite alcalin sur les sels haloïdes. En effet, la double décomposition du chlorure d'argent par l'hyposulfite de sodium absorberait — 13 calories ; mais cette quantité de chaleur se trouve largement compensée par les 17$^{cal}$,4 que dégage la combinaison de l'hyposulfite d'argent avec l'hyposulfite de sodium.

Le bromure d'argent se trouve placé à la limite à laquelle la dissolution peut encore avoir lieu, car la décomposition du bromure par l'hyposulfite absorbe — 17$^{cal}$,3.

Quant à l'iodure d'argent, sa dissolution n'est plus possible sans le concours d'une énergie étrangère, car la décomposition de ce sel par l'hyposulfite de sodium absorbe — 24$^{cal}$,2.

Une liqueur contenant l'hyposulfite double d'argent et de sodium sera donc précipitée par l'iodure de potassium, mais non par l'addition d'un chlorure ou d'un bromure. P. A.

**Sur un chloroplatinate nitrosé ; M. VEZES** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 757). — Si on verse un excès d'acide chlorhydrique dans une solution concentrée de platonitrite de potassium, on obtient une liqueur qui dégage, par la chaleur, des vapeurs nitreuses et laisse déposer un mélange de deux sels : l'un, le chloroplatinate de potassium ordinaire ; l'autre, le chloroplatinate nitrosé $PtCl^3(AzO).2KCl$. Ce sel, chauffé dans un tube de verre, dégage des vapeurs nitreuses. Les cristaux ont une action sur la lumière polarisée. P. A.

**Sur quelques nouveaux chromates doubles ; M. LACHAUD et C. LEPIERRE** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1035). — En projetant du chromate de plomb dans de l'azotate de potassium en fusion, on obtient surtout le chromate basique $CrO^4Pb.PbO$ de Liebig et Wöhler. Si on ajoute en même temps du chromate de potassium, il se forme des paillettes jaunes hexagonales du sel double $CrO^4Pb.CrO^4K^2$, appartenant au système quadratique. Ce sel est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Les acides dilués en séparent du chromate de plomb.

En prolongeant la durée de la chauffe, on obtient des cristaux orangés, quadratiques ayant pour composition

$$CrO^4Pb.CrO^4K^2.2PbO.$$

Des sels analogues ont été obtenus avec le nitrate de sodium.

Le chromate double $CrO^4Pb.CrO^4Na^2$ est jaune ; le chromate

$CrO^4Pb.CrO^4Na^2.2PbO$ est orangé et appartient au système clinorhombique.

Avec le nitrate de lithium, on a pu obtenir le sel double jaune $CrO^4Pb.CrO^4Li^2$; mais il ne s'est pas formé de sel basique orangé. P. A.

**Sur quelques nouveaux iodures doubles de bismuth et de potassium; Ch. ASTRE** (*C. R.*, 1890, t. **110**, p. 1137). — On ajoute du bismuth en poudre à une solution alcoolique d'iode; on recueille et sèche le dépôt brun formé, et cet iodure de bismuth, dissous dans l'éther acétique, est additionné d'iodure de potassium finement pulvérisé. Le liquide, évaporé, abandonne des lamelles brunes quadrangulaires, quadratiques, ayant pour composition $(BiI^3)^2.4IK$.

En abandonnant plusieurs mois dans un lieu obscur 2 molécules d'iodure de potassium pour 3 atomes d'iode et un excès de bismuth, en présence d'un peu d'eau, on obtient des cristaux qui, purifiés par l'éther acétique, ont pour composition $2BiI^3.3IK + 2H^2O$, en aiguilles réunies en houppes.

Le sel $2BiI^3.6IK$ a été obtenu en triturant en présence d'eau du nitrate de bismuth et de l'iodure de potassium. Ce sont des lamelles rouge rubis, clinorhombiques. P. A.

**Trois nouveaux composés du plomb; G. KASSNER** [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **28**, p. 109-115]. — En fondant au contact de l'air, au rouge sombre, un mélange d'hydrate de baryum et de litharge, l'auteur a obtenu un produit noir qu'il envisage comme le *plombate de baryum* $PbO^4Ba^2$. Le même produit peut être préparé au moyen de l'oxyde de plomb et du carbonate de baryum, ou même au moyen des deux carbonates; il faut seulement, dans ces deux derniers cas, élever la température au rouge blanc. La même méthode permet de préparer les *plombates de strontium*, masse brun chocolat, et de *calcium*, masse jaune rougeâtre.

Ces trois composés sont insolubles dans l'eau, qui les décompose à la longue au contact de l'air, avec formation de carbonate alcalino-terreux. L'acide chlorhydrique les détruit avec dégagement de chlore. Tous les autres acides les décomposent avec mise en liberté de peroxyde de plomb; l'acide carbonique lui-même provoque cette décomposition. Les bicarbonates et les carbonates alcalins, les alcalis libres, l'eau bouillante elle-même, déterminent la séparation du peroxyde de plomb. AD. F.

**Remarques sur les réactions de l'alumine hydratée et de l'hydrate ferrique vis-à-vis de quelques sels ferriques ou d'aluminium; E. A. SCHNEIDER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1349). — *Action de l'alumine hydratée sur les solutions des sels ferriques.* — L'alumine hydratée fraîchement préparée précipite complètement l'hydrate ferrique d'une solution neutre de sulfate ferrique; l'action a lieu à peu près aussi vite à froid qu'à chaud. La vitesse de la réaction croît avec la dilution de la liqueur, parce que le sulfate ferrique se trouve décomposé par l'excès d'eau.

L'hydrate d'alumine fraîchement précipité se dissout rapidement et complètement, même à froid, dans une solution neutre ou basique de chlorure ferrique; il se fait une liqueur brun rouge, qui se coagule par l'addition de traces d'acide sulfurique. Le précipité renferme des quantités variables des deux hydrates de sesquioxydes. L'hydrate d'alumine exerce ici une action de présence sur la formation de l'hydrate ferrique colloïdal.

On observe exactement les mêmes phénomènes avec des solutions d'azotate ferrique.

*Action de l'hydrate ferrique sur les solutions de sels d'aluminium.* — L'hydrate ferrique récemment préparé se dissout en notable quantité dans les solutions de sulfate d'aluminium; si l'on évapore la solution brun rouge au bain-marie, il se dépose bientôt un sous-sulfate ferrique, comme $3Fe^2O^3.SO^3.3H^2O$; l'alumine reste dissoute.

L'hydrate ferrique se dissout également à la longue en quantité notable dans les solutions neutres ou basiques de chlorure d'aluminium; si l'on recueille sur un filtre le précipité non dissous, on voit filtrer une liqueur jaune; puis, si on lave le précipité avec de l'eau, on observe qu'il se redissout dans ce liquide en fournissant une liqueur rouge brun foncé, fluorescente, limpide par transparence, et paraissant trouble par réflexion. Cette solution offre les propriétés de celles d'hydrate ferrique colloïdal.

Dans les solutions concentrées d'azotate d'aluminium, l'hydrate ferrique est très peu soluble; si l'on étend de beaucoup d'eau, l'hydrate ferrique se montre plus soluble que dans des solutions de chlorure d'aluminium de concentration équivalente. On observe, du reste, les mêmes phénomènes.

*Action de traces d'acide sulfurique sur les solutions de chlorure d'aluminium.* — M. Ordway a obsorvé (*Amer. J. of. Sc.*, $2^e$ s., t. **26**, p. 203, et *Journ. prakt. Ch.*, t. **76**, p. 19) que les solutions basiques de chlorure d'aluminium sont coagulées par une trace d'acide sulfurique; l'auteur étend cette remarque aux solutions neutres du même sel.

Cette coagulabilité paraît augmenter avec le temps pendant lequel est restée en digestion avec de l'ammoniaque l'alumine ayant servi à la préparation du chlorure. L. B.

---

## CHIMIE ANALYTIQUE.

**Sur les conditions de précipitation de l'étain par le fer en solution acide; B. SCHULTZE** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 974; brevet allemand, n° 50718). — En étudiant les moyens de retirer l'étain des déchets de fer-blanc, l'auteur remarque que, pour que le fer précipite l'étain d'une solution d'un de ses sels, il faut que la solution soit exempte à la fois d'acide libre et de sel ferrique; s'il en est autrement, la précipitation ne commence que lorsque le fer a consommé l'acide libre et que les sels ferriques ou stanniques sont réduits à l'état de sel ferreux ou stanneux. Alors seulement l'étain commence à se précipiter sous forme pulvérulente ou cristalline. L'action est très lente, mais complète à la longue. L. B.

**Analyse des alliages de cuivre et de zinc; H. WARREN** (*Chem. News*, t. **61**, p. 136). — L'alliage est attaqué par l'acide sulfurique, puis on ajoute une quantité d'eau suffisante. On introduit dans la solution quelques fragments de ruban de magnésium, et on chauffe jusqu'à ce que la totalité du cuivre se soit précipitée, ce qu'on reconnaît en faisant un essai à la touche sur une goutte du liquide. On sèche le cuivre métallique et on le pèse. Si l'alliage renfermait de l'étain ou de l'antimoine, on devrait redissoudre le métal précipité pour séparer ces derniers métaux.

Le liquide débarrassé du cuivre est traité par un excès d'acétate de sodium, et porté à l'ébullition. Le fer se précipite; on le recueille et on le pèse. Dans la liqueur filtrée on introduit une lame épaisse de magnésium, qui précipite entièrement le zinc métallique. On détache ce dernier, on le sèche et on le pèse.

X. R.

**Action des acides sur le tournesol; E. MARSH** (*Chem. News*, t. **61**, p. 2). — Les acides ne colorent en rouge le papier de tournesol qu'à la condition de renfermer de l'eau. L'acide nitrique fait exception, ce qu'il faut, suivant l'auteur, attribuer à l'attaque de la substance organique par l'acide nitrique concentré; il se fixe $AzO^2$, et il y a élimination de $H^2O$ qui permet au virage de se produire. X. R.

**Sur le dosage de l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh ; B. KÜHN** et **O. SAEGER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1798). — Des essais ont été faits dans cette voie par M. Polenske (*Arbeiten aus d. kais. Gesundheitsamt*, 1889, t. **5**, n° 2); la difficulté réside dans ce fait qu'il faut beaucoup de zinc pour transformer très peu d'acide arsénieux et que la solution de celui-ci doit être très étendue, autrement il se dépose sur le zinc de l'arsenic métallique qui échappe à l'hydrogénation. D'après les auteurs, on arrive à surmonter toutes ces difficultés en procédant comme il suit :

L'opération se fait dans une fiole d'Erlenmeyer contenant 150 grammes de grenaille de zinc pur (quantité suffisante pour transformer $0^{gr},11$ de $As^2O^3$). Les gaz sortant de la fiole traversent d'abord un flacon laveur chargé d'une solution d'acétate de plomb, puis un ou plusieurs tubes desséchants contenant au moins 100 grammes de chlorure de calcium, et parcourent un tube chauffé par une grille à combustion longue de 80 centimètres. La partie du tube comprise dans la grille a un diamètre de 10 à 12 millimètres, les parties placées avant et après la grille (25 et 60 centimètres de longueur) sont rétrécies à $0^{cm},5$ de diamètre et le tube entier a une longueur de 165 centimètres. Enfin, les gaz traversent un flacon laveur renfermant une solution de nitrate d'argent.

On fait d'abord dégager un courant d'hydrogène pur; lorsque tout l'air est chassé, on allume tous les becs de la grille, et on continue à faire passer le courant pendant une demi-heure dans le tube chauffé au rouge sombre; il ne doit se faire aucun dépôt d'arsenic dans la partie froide et étroite du tube. Alors, on allume sous la partie étroite du tube, en arrière de la grille, trois becs Bunsen, placés à peu près à 15 centimètres, 30 centimètres et 45 centimètres de l'extrémité de celle-ci et l'on fait couler goutte à goutte dans le flacon la solution arsenicale à essayer; le dégagement du gaz doit être tel qu'on puisse compter les bulles dans les flacons laveurs. Au bout de quelques minutes, on voit se déposer un miroir d'arsenic dans la partie étroite et froide, à la sortie de la grille; il peut aussi se faire un très léger anneau en arrière du premier et du deuxième bec Bunsen, il ne doit pas s'en faire en arrière du troisième bec, autrement il faudrait modérer le courant. Au bout d'une heure, on a versé toute la solution (25 centimètres cubes); on continue encore le dégagement d'hydrogène pendant deux heures. Alors on s'assure, en chauffant la partie étroite du tube en avant de la grille, que l'hydrogène dégagé n'est plus arsenical. On éteint la grille; à l'aide d'un courant rétrograde de gaz hydrogène et d'une flamme, on réunit, s'il y a lieu, les deux petits anneaux arsenicaux avec le dépôt principal, on coupe la portion de tube renfermant celui-ci et on la pèse. Puis on enlève l'arsenic et on pèse de nouveau le morceau de tube, on a ainsi l'arsenic; pour arriver à ce résultat, on peut, soit faire bouillir avec de l'acide azotique, soit calciner au sein d'un courant d'hydrogène dans un tube à combustion. L'auteur s'est assuré, en comparant les résultats avec ceux de dosages directs à l'état de pyro-arséniate de magnésium, que les résultats sont très sensiblement exacts (par exemple $0^{gr},081$, au lieu de $0^{gr},0837$.

*Action de la potasse sur l'arséniure d'hydrogène.* — On admet ordinairement que l'arséniure d'hydrogène est sans action à froid sur la potasse, contrairement à ce qui a lieu pour l'antimoniure.

Les auteurs se sont assurés, en interposant un tube à potasse solide en avant de la grille de l'appareil précédent, que l'hydrogène arsenié est lentement attaqué par la potasse. (Par exemple, on a trouvé $0^{gr},076$ d'arsenic, au lieu de $0^{gr},0837$ sans tube à potasse.)

L. B.

**Azotomètre, appareil pour le dosage de l'azote dans les sels ammoniacaux; W. HENTSCHEL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2402). — Un gros tube à essai renfermant une solution d'hypobromite de sodium est fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous : l'un d'eux laisse passer un tube abducteur qui se rend sous une éprouvette graduée placée sur une cuve à eau; le bout de ce tube, qui dépasse intérieurement le bouchon, est contourné en crochet. Ce crochet supporte, par l'intermédiaire d'un fil de platine, un petit tube de verre lesté par une ampoule pleine de mercure, lequel petit tube renferme la substance à essayer. Le second trou admet une tige de verre recourbée à l'intérieur du tube, de telle sorte qu'en manœuvrant celle-ci de l'extérieur on puisse, au moment voulu, décrocher le petit tube et faire tomber la prise d'essai dans l'hypobromite. Tout l'appareil (jusqu'au bouchon) est plongé dans un ballon à long col au fond duquel on place de l'esprit de bois qu'on maintient à l'ébullition pendant l'opération. On trouvera dans le mémoire original la figure et les détails de l'appareil ; l'azote dégagé déplace un égal volume d'air, et on fait la mesure comme dans un appareil à densité de vapeur de V. Meyer. L. B.

**Nouveau procédé de dosage volumétrique du manganèse; G. VORTMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2801). — Le procédé consiste à précipiter un sel manganeux par la potasse et à oxyder l'hydrate manganeux par un excès d'iode en solution titrée, puis à doser l'excès de l'iode au moyen d'une solution d'hyposulfite. Mais si le sel manganeux est pur, on trouve des quantités de celui-ci trop faibles (pour MnO environ 1,851 au lieu de 2I) ; si, au contraire, on ajoute un sel de sesquioxyde, le dosage devient exact. On arrive à d'excellents résultats en opérant comme il suit :

On ajoute au sel manganeux 2 à 3 fois son poids d'alun de potasse (non d'ammoniaque), on dissout dans l'eau, on verse un excès mesuré d'une solution décime d'iode et de la lessive de potasse (bien exempte d'azotite), on chauffe cinq à dix minutes au bain-marie, et après refroidissement on étend à un volume déterminé. On filtre sur un filtre sec, on prélève une partie aliquote de la liqueur totale, on acidule et on titre par l'hyposulfite ; 1 atome de manganèse équivaut à 2 atomes d'iode.

Au lieu d'un sel d'aluminium, on peut se servir d'un sel ferrique. En particulier, le procédé convient très bien pour doser le manganèse en présence du fer (qu'on a fait passer au maximum), par exemple dans l'analyse des fontes.

Il faut éviter avec soin la présence des sels ammoniacaux.

L. B.

**Emploi de l'électrolyse pour le dosage de l'acide azotique; G. VORTMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2798). —Le procédé consiste à électrolyser une solution d'acide azotique, ou d'un azotate additionné d'acide sulfurique; l'acide azotique est réduit à l'état d'ammoniaque qu'on dose à la manière ordinaire. Mais la réaction exige pour avoir lieu la présence d'un sel métallique; on peut employer pour cela les sels de platine, de mercure, ou de cuivre; mais non ceux de zinc. Pratiquement, c'est aux sels de cuivre qu'on donnera la préférence.

Pour opérer, on verse dans une capsule de platine la solution du nitrate à analyser, on y ajoute du sulfate de cuivre pur, au moins autant de $SO^4Cu + 5H^2O$ qu'il y a d'acide azotique exprimé en azotate de potassium, puis un peu d'acide sulfurique étendu et on électrolyse avec un courant faible (1 à 2$^{cc}$ de gaz tonnant par minute). Quand tout le cuivre est déposé, on décante la liqueur, on la concentre et on la distille avec de la soude pour doser alcalimétriquement l'ammoniaque dégagée.

Au lieu d'ajouter du sulfate de cuivre, on peut se servir d'une anode en cuivre ou recouverte de ce métal. L'électrolyse a pour effet de transporter le cuivre à l'autre électrode en même temps que l'ammoniaque se forme aux dépens de l'acide azotique. Si le nitrate est très abondant, il peut être utile, lorsque tout le cuivre a été transporté, de renverser le courant et de ramener le cuivre à son point de départ. Il faut dans tous les cas que l'acide sulfurique soit toujours en léger excès, afin que la liqueur ne devienne jamais alcaline, ce qui arrêterait la réduction et amènerait un dépôt d'hydrate cuivrique. L. B.

**Nouvelle méthode de dosage des nitrates ou des nitrites dans l'eau ; R. ORMANDY et J. B. COHEN** (*Chem. Soc.*, t. **57**, p. 811). — Le procédé ne diffère de celui de MM. Gladstone et Tribe que par la substitution d'un couple aluminium-mercure au couple zinc-cuivre. Pour obtenir ce couple, on agite pendant une minute des feuilles d'aluminium avec une solution saturée de chlorure mercurique étendue de son propre volume d'eau, on lave à l'eau distillée et on introduit immédiatement le couple dans la cornue au contact de l'eau où l'on recherche les nitrates. Il est bon de calciner légèrement l'aluminium dans la flamme d'un bec Bunsen avant de l'amalgamer, autrement on a une très légère surcharge en ammoniaque provenant sans doute d'un peu de matière azotée dont les feuilles d'aluminium seraient revêtues. Le dosage des nitrates dans l'eau à essayer se fait par comparaison avec une solution type très étendue de nitre pur.

L'auteur a recherché incidemment si la présence des matières albuminoïdes dans l'eau essayée influe sur la quantité d'ammoniaque trouvée finalement. De ses expériences, il résulte que le couple n'influe pas sur la production de l'ammoniaque aux dépens de la substance albuminoïde qui se décompose. Mais si l'on ajoute de la soude caustique le couple a pour effet, par suite d'une action encore obscure, de provoquer par lui-même la formation d'une notable quantité d'ammoniaque aux dépens de l'albuminoïde.

L. B.

**Sur le dosage par voie humide du carbone dans les substances organiques; J. MESSINGER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2756). — L'auteur a décrit précédemment (*Ibid.*, t. **21**, p. 2910; *Bull.*, 3ᵉ série, t. **1ᵉʳ**, p. 153) un procédé de dosage du carbone des substances organiques par voie humide; l'oxydation de celles-ci se fait par l'anhydride chromique et l'acide sulfurique concentré. Cette méthode très commode offre cependant cet inconvénient qu'au moins pour un certain nombre de substances une petite portion du carbone échappe à l'oxydation complète et, au lieu de passer à l'état d'anhydride carbonique, forme de l'oxyde de carbone qui résiste à l'action de l'acide chromique et va se perdre dans l'air; on peut ainsi trouver des chiffres de carbone inférieurs de 0,8 à 1 0/0 aux chiffres véritables. Pour parer à cet inconvénient, il y a lieu de brûler par l'oxyde de cuivre chauffé les gaz qui se dégagent du ballon où se fait la réaction avant de les conduire aux tubes absorbants. L'appareil tout entier est traversé par un lent courant d'air parfaitement exempt d'anhydride carbonique. Le ballon de 200 centimètres cubes, renfermant la substance placée dans un petit tube de 24 millimètres de long sur 11 millimètres de diamètre, et 6 à 8 grammes d'anhydride chromique, reçoit par un entonnoir à robinet 50 centimètres cubes d'acide sulfurique. On chauffe très doucement le fond du ballon, par l'intermédiaire d'une soucoupe en carton d'amiante, et on cesse de chauffer aussitôt que l'anhydride chromique commence à se dissoudre. La réaction a lieu d'elle-même; on commence à chauffer au bout de vingt minutes, et cela progressivement jusqu'à la fin de l'opération, qui exige environ deux heures et demie. Au sortir du ballon, les gaz traversent un récipient à reflux, puis un tube à combustion long de 15 centimètres environ, rempli d'un mélange d'oxyde cuivrique et de chromate de plomb, chauffé par une rampe de trois becs; ce tube sert pour ainsi dire indéfiniment. Si la substance renferme un élément halogène, on interpose à la suite un petit flacon laveur à iodure de potassium. Ensuite on place un appareil desséchant formé d'un tube en U renfermant d'un côté de la ponce sulfurique, de l'autre de l'acide métaphosphorique fondu. Enfin vient l'appareil à absorber l'anhydride carbonique (tube genre Liebig, tube en U avec chaux sodée d'un côté, acide métaphosphorique de l'autre) protégé à son extrémité par un petit tube à chlorure de calcium. L. B.

**Dosage de l'albumine dans l'urine; T. VAN NUYS et A. LYONS** (*American chem. journ.*, t. **12**, p. 336). — Pour effectuer ce dosage, les auteurs déterminent d'abord, par la méthode de Kjeldahl, la quantité d'azote total contenue dans l'urine. Puis ils précipitent l'albumine contenue dans celle-ci par la liqueur d'Almén (4 grammes de tannin, 8 centimètres cubes d'acide acétique contenant 25 0/0 d'acide cristallisable, 190 centimètres cubes d'alcool à 50°) et dosent, par la méthode de Kjeldahl, la quantité d'azote restant en solution. La différence entre les deux proportions d'azote indique l'azote de l'albumine.

En général, il suffit de précipiter l'urine par son volume de liqueur tannique. S'il y a plus de 2 0/0 d'albumine dans l'urine à examiner, il faut la diluer avec 1 ou 2 volumes d'eau avant d'effectuer la précipitation. La différence obtenue entre les deux dosages d'azote, avant et après précipitation, multipliée par 6,37, donne la quantité d'albumine présente dans l'urine. X. R.

**Analyse volumétrique des phénols; J. MESSINGER et G. VORTMANN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2753; 1890). — *Détermination du phénol.* — On dissout de 2 à 3 grammes du phénol à analyser dans une lessive de soude, de manière que 1 molécule de phénol se trouve en présence de 3 molécules au moins de soude. On étend la solution à 250-500 centimètres cubes; on mesure exactement 5 à 10 centimètres cubes de cette solution qu'on introduit dans un petit ballon; on chauffe à 60° et on ajoute de la solution d'iode de 1/10$^e$ normale jusqu'à ce que le liquide se colore en jaune foncé par l'excès d'iode; il se forme un précipité rouge. Après refroidissement, on rend acide avec de l'acide sulfurique étendu; on étend à 250-500 centimètres cubes; on filtre une partie de la solution et on titre l'excès d'iode par la solution d'hyposulfite de sodium au 1/10$^e$ normale. La quantité d'iode consommée, multipliée par le facteur 0.123518, donne la quantité de phénol pur.

Le facteur se calcule d'après le rapport :

$$\frac{\text{1 molécule phénol}}{\text{6 atomes iode}} = \frac{93.78}{759.24} = 0.123518.$$

*Détermination du thymol.* — Il faut opérer dans ce cas avec 4 molécules de soude, et il n'est pas nécessaire de chauffer. Le facteur = 0,2956772.

*Détermination du β-naphtol.* — On prend également 4 molécules de soude et on chauffe la solution à 50-60° avant l'introduction de l'iode. — Le facteur = 0,37843106.

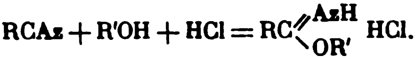
*Détermination de l'acide salicylique.* — On opère de la même manière qu'avec le naphtol. — Le facteur = 0,18132606.

Il va sans dire que l'alcali employé pour ces réactions doit être absolument dépourvu de nitrite. F. R.

---

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur la transformation des nitriles en éthers-imides; A. PINNER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2917). — Dans le cours de ses recherches sur la préparation des éthers-imides au moyen des nitriles, l'auteur a eu l'occasion d'observer avec ses élèves que cette réaction si simple et si générale ne réussit pas toujours. On sait que tout nitrile, mélangé avec une quantité équivalente d'alcool, fournit, lorsqu'on y fait passer de l'acide chlorhydrique gazeux, le chlorhydrate de l'éther-imide correspondant :



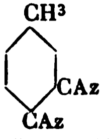
$$RCAz + R'OH + HCl = RC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup AzH \\ \diagdown OR'\end{matrix} HCl.$$

Il y a quelques années, Glock a cherché à préparer par cette méthode le chlorhydrate de l'éther-imide correspondant au nitrile de l'acide homophtalique $C^6H^3.CH^3\left(C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup AzH.HCl \\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix}\right)^2$, mais il obtint à la place le sel $C^6H^3.CH^3.CAz.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup AzH \\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix}.HCl$; un seul des groupes cyanogénés était entré en réaction.

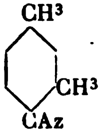
Cette observation était d'autant plus remarquable que Luckenbach avait obtenu précédemment les éthers-imides prévus correspondants aux nitriles des acides iso- et téréphtaliques.

D'autre part, Dietz a essayé sans succès de transformer le nitrile de la métaxylidine $C^6H^3(CH^3)^2CAz$ en chlorhydrate d'éther-imide. Le dérivé correspondant à l'acide α-naphtoïque n'a pas pu être obtenu, tandis que celui qui correspond à l'acide β-naphtoïque se forme avec facilité.

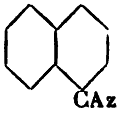
Si l'on considère les nitriles qui ne se laissent pas transformer en éthers-imides, on voit que dans tous un atome de carbone se trouvant en position ortho par rapport au cyanogène n'est pas uni à un atome d'hydrogène, mais bien à un atome de carbone.



Nitrile de l'acide homophtalique.



Nitrile de l'acide isoxylidique.



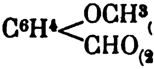
α-Cyanonaphtaline.

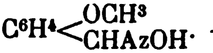
L'expérience a prouvé qu'en effet les composés constitués d'une manière semblable ne sont pas susceptibles de se transformer en éthers-imides.

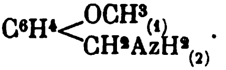
Tandis que le paracyanure de toluène se transforme facilement en éther-imide, son isomère ortho n'est pas susceptible de réaction.

Les o.-dicyanures ne se laissent transformer qu'en partie en éther-imide, un seul groupe cyanogéné entrant en réaction.

L'auteur a observé encore que ni le nitrocyanure de toluène ($AzO^2 : CAz : CH^3 = 1.2.5$) ni l'amidocyanure correspondant ne peuvent être transformés en éther-imide. F. R.

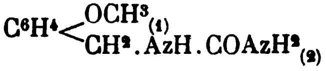
**Sur l'o.-anisamine et la salicylamine; H. GOLDSCHMIDT** et **H. W. ERNST** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 27410). — Les auteurs ont préparé l'o.-anisamine en transformant l'o.-anisaldéhyde  $C^6H^4<^{OCH^3_{(1)}}_{CHO_{(2)}}$ en oxime et réduisant celle-ci :

*O.-anisaldoxime*  $C^6H^4<^{OCH^3}_{CHAzOH}$. — On l'obtient en chauffant l'o.-anisaldéhyde avec une solution neutre d'hydroxylamine; elle cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles blanches, fusibles à 92°. Elle se combine au cyanate de phényle en solution benzinique pour donner la *carbanilido-o.-anisaldoxime* en aiguilles fusibles à 105°.

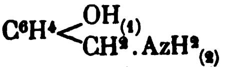
*O.-anisamine*  $C^6H^4<^{OCH^3_{(1)}}_{CH^2AzH^2_{(2)}}$. — Elle se forme par réduction de l'oxime au moyen de l'amalgame de sodium et se présente sous la forme d'un liquide incolore distillant à 224°. Elle est facilement soluble dans l'eau et les véhicules organiques; sa solution aqueuse possède une réaction alcaline.

Son *chlorhydrate* cristallise dans l'alcool en prismes blancs fusibles à 150°. Son *chloroplatinate* est en lamelles dorées, fusibles vers 187°.

Son dérivé *acétylé* est en aiguilles incolores, fusibles vers 97°, facilement solubles dans l'alcool et l'éther.

L'*anisylurée*  $C^6H^4<^{OCH^3_{(1)}}_{CH^2.AzH.COAzH^2_{(2)}}$ cristallise en longues aiguilles translucides, fusibles à 127°.

L'*anisylphénylurée* est en longues aiguilles incolores, fusibles à 145°, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans la benzine.

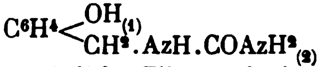
En chauffant sous pression pendant plusieurs heures à 150° du chlorhydrate d'o.-anisamine avec de l'acide chlorhydrique concentré, les auteurs ont obtenu l'*o.-oxybenzylamine* ou *salicylamine*  $C^6H^4<\begin{matrix}OH_{(1)}\\ CH^2.AzH^2_{(2)}\end{matrix}$ qui se présente sous la forme d'aiguilles fusibles à 121° et qui possède une odeur rappelant celle de l'aldéhyde-ammoniaque.

La salicylamine est douée non seulement de propriétés basiques, mais encore de propriétés phénoliques. Elle se dissout dans les alcalis caustiques et les solutions de ses sels donnent avec le perchlorure de fer une coloration bleue.

Son *chlorhydrate* est en aiguilles, facilement solubles.

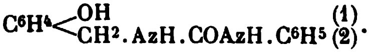
Son *chloroplatinate* est en aiguilles dorées, fusibles à 197° en se décomposant.

Son *dérivé acétylé* est en aiguilles incolores, fusibles à 140°, l'acétyle y remplace un atome d'hydrogène de l'amide.

L'*o.-oxybenzylurée*  $C^6H^4<\begin{matrix}OH_{(1)}\\ CH^2.AzH.COAzH^2_{(2)}\end{matrix}$ cristallise en prismes incolores, fusibles à 170°. Elle est facilement soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et les alcalis.

L'*o.-oxybenzylphénylurée*, en aiguilles fusibles à 155°, est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Elle est soluble dans les alcalis et donne avec le perchlorure de fer la coloration bleue, ce qui prouve qu'elle renferme encore un hydroxyle. Le cyanate de phényle a donc réagi sur le groupe amide et la formule de ce composé est



$$C^6H^4<\begin{matrix}OH & (1)\\ CH^2.AzH.COAzH.C^6H^5 & (2)\end{matrix}.$$

F. R.

**Sur les dibromo- et dichlorexylènes, et spécialement sur ceux qu'on obtient par transposition intra-moléculaire des composés symétriques au moyen de l'acide sulfurique; E. KOCH** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2318). — De même que Jacobsen a obtenu le dibromoparaxylène symétrique en chauffant avec l'acide sulfurique la combinaison méta, l'auteur a transformé les dibromo-orthoxylène symétrique et dibromo-p.-xylène en combinaisons isomériques.

La combinaison symétrique para, chauffée peu de temps avec de l'acide sulfurique concentré à 215°, a donné le dibromo-p.-xylène voisin, et la combinaison symétrique ortho a fourni le dibromo-o.-xylène voisin.

Les rendements étant très faibles, l'auteur a répété ces essais en partant des dérivés chlorés.

Il a obtenu, par l'action du chlore sur le m.-xylène en présence d'iode, deux dérivés dichlorés : l'un solide, fusible à 68°,5, est le *dichloro-m.-xylène symétrique* $C^6.\overset{(1)}{CH^3}.\overset{(2)}{H}.\overset{(3)}{CH^3}.\overset{(4)}{Cl}.\overset{(5)}{H}.\overset{(6)}{Cl}$; l'autre liquide est l'*ortho-dichloro-m.-xylène* $C^6.\overset{(1)}{CH^3}.\overset{(2)}{Cl}.\overset{(3)}{CH^3}.\overset{(4)}{Cl}.\overset{(5)}{H}.\overset{(6)}{H}$.

Ces composés, traités par la chlorhydrine sulfurique, ont donné des dérivés sulfonés dans lesquels le groupe sulfo se place pour le premier en 2 et pour le second en 6.

Le dichloro-m.-xylène symétrique, chauffé à 220° environ avec de l'acide sulfurique concentré, subit une transposition intramoléculaire et se transforme en *dichloro-m.-xylène voisin*. Ce dernier, traité par le brome, donne le *dibromo-dichloro-m.-xylène voisin* $C^6.\overset{(1)}{CH^3}.\overset{(2)}{Cl}.\overset{(3)}{CH^3}\overset{(4)}{Cl}.\overset{(5)}{Br}.\overset{(6)}{Br}$, lequel cristallise dans l'acide acétique cristallisable en aiguilles soyeuses, à peine solubles dans l'alcool, fusibles à 215°.

Le dérivé *dinitré* correspondant est en aiguilles brillantes, jaune pâle, fusibles à 155°.

Le *dinitro-dichloro-m.-xylène symétrique* cristallise en prismes, fusibles à 215°.

Par chloruration plus forte du m.-xylène ou des deux dichloro-m.-xylènes il se forme un mélange de dichloro-m.-xylène symétrique et de *tétrachloro-m.-xylène*. Ce dernier cristallise dans l'acide acétique cristallisable en aiguilles fusibles à 212°.

L'auteur a encore obtenu en petite quantité, en chlorant l'o.-xylène, un *dichloro-o.-xylène* solide, cristallisant dans l'alcool en longues aiguilles dures, fusibles à 73°. F. R.

**Sur la triphénylbenzine; E. MELLIN** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2533; 1890). — On ne connaît jusqu'ici que quelques dérivés de la triphénylbenzine, ce qui a engagé l'auteur à faire quelques recherches sur cet hydrocarbure.

Il l'a soumis à l'oxydation au moyen de l'acide chromique en solution acétique et a obtenu de l'acide benzoïque, ce qui prouve que le noyau benzénique central a été attaqué.

Les essais de réduction ont montré que la triphénylbenzine est susceptible de s'emparer d'un grand nombre de molécules d'hydrogène.

En chauffant seize heures la triphénylbenzine à 270-280° avec du phosphore rouge et de l'acide iodhydrique, il se forme un *dodécahydrure* $C^{24}H^{30}$, et en chauffant trente-deux heures, un *eikosihydrure* $C^{24}H^{38}$.

Lorsqu'on nitre la triphénylbenzine en solution acétique, il se forme deux dérivés nitrés isomères, dont l'un (*a*) est insoluble dans l'acide acétique, et dont l'autre (*b*) y est soluble.

(*a*) *Tétranitrotriphénylbenzine* $C^{24}H^{14}(AzO^2)^4$. — Aiguilles jaunes, fusibles au-dessus de 370°.

Son dérivé *amidé* cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 137-138°.

Le dérivé acétylé du précédent, l'*octo-acétyle-tétramidotriphénylbenzine* $C^{24}H^{14}[Az.(C^2H^3O)^2]^4$ cristallise en aiguilles blanches, microscopiques, fusibles à 156-158°.

(*b*) *Tétranitrotriphénylbenzine* $C^{24}H^{14}(AzO^2)^4$ cristallise dans l'alcool en aiguilles, fusibles vers 108° en se décomposant.

Son *dérivé amidé* est en aiguilles jaunes, qui deviennent rapidement foncées à l'air et qui fondent vers 96-98° en se décomposant.

Le dérivé *octo-acétylé* du précédent est en cristaux grenus, fusibles à 142-143°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable. Enfin, en introduisant à 100° la triphénylbenzine dans l'acide sulfurique fumant, l'auteur a obtenu un *acide disulfoné* dont le *sel de baryum* cristallise dans l'alcool étendu en petits feuillets blancs et possède, desséché à 130°, la formule $C^{24}H^{16}(SO^3)^2Ba$. F. R.

**Sur les dérivés du diphénylméthane et de la benzophénone ; W. STAEDEL et E. HAASE** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2577). — Les auteurs donnent dans la table suivante les principaux caractères des dérivés nitrés du diphénylméthane et de la benzophénone qu'ils ont eu l'occasion de préparer et sur lesquels ils se réservent de revenir. Les composés des séries α et δ n'ont été obtenus qu'au moyen du diphénylméthane; ceux des séries β, γ et ε, au moyen de la benzophénone seulement.

Ils ont préparé encore d'autres dérivés, dont il sera question dans une communication postérieure.

TABLEAU

| | α. | β. | γ. | δ. | ε. |
|---|---|---|---|---|---|
| itrodiphénylméthane........ | Aiguilles incolores, 183°. | » | » | Prismes jaune clair, 118-119°. | » |
| amidodiphénylméthane........ | Feuillets, 85°. | » | » | Feuillets incolores, 88°. | » |
| acétodiamidodiphénylméthane. | Cristaux brillants, épais, à angle oblique, 228°. | » | » | Feuillets incolores, 218-219°. | » |
| nitrobenzophénone ........... | Aiguilles incolores, 189°. | Feuillets épais, 148-149°. | Prismes incolores, 188°. | Prismes incolores, 196-197°. | Prismes rhombiques à facettes multiples, 126°. |
| amidobenzophénone.......... | Aiguilles incolores, 239°. | Aiguilles dorées, 170-171°. | Prismes jaunes brillants, 134-135°. | Aiguilles jaunes, dures, 128-129°. | Aiguilles jaunes et dures, 80°. |
| iacétodiamidobenzophénone.... | Aiguilles fines, blanches, 235°. | Pyramides doubles hexagonales, 226-227°. | Prismes mono-cliniques, 168°. | Feuillets rhombiques, 128-129°. | Prismes incolores, 167°. |
| ioxybenzophénone............ | Aiguilles fines, blanches ou cristaux durs, 210°. | Cristaux compacts, incolores, 162-163°. | Aiguilles rouge jaune, 115°. | Feuillets jaune clair, 142°. | Prismes incolores, 121-122°. |

E. R.

**Sur la dinitrodiméthyl-amidodiphénylamine ; E. LELLMANN** et **F. MACK** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2739). — Un récent mémoire de Nietzki et Otto sur un sujet analogue engage les auteurs à communiquer qu'ils ont obtenu, par l'action de la dinitrochlorobenzine sur la p.-amidodiméthylaniline en solution alcoolique l'*orthoparadinitroparadiméthylamidodiphénylamine :*

$$AzH{<}\begin{matrix}C^6H^4Az(CH^3)^2\\C^6H^3(AzO^2)^2\end{matrix}.$$

Ce composé se forme plus facilement lorsqu'on introduit un mélange de dinitrochlorobenzine et de chlorhydrate d'amidodiméthylaniline avec de l'alcool dans une solution aqueuse et concentrée renfermant la quantité théorique de carbonate de sodium. En chauffant ensuite le mélange au bain-marie, filtrant et lavant à l'alcool, puis à l'eau, on obtient la nouvelle combinaison sous forme de paillettes bronzées, fusibles à 168°. Elle fournit par réduction la diméthyltriamidodiphénylamine, la leucobase du bleu d'indamine qui se forme par oxydation simultanée de la p.-amidodiméthylaniline et de la m.-phénylène-diamine. F. R.

**Sur le triméthylphénylméthane et ses dérivés; M. SENKOWSKI** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2412). — Parmi les quatre « butylbenzines » théoriquement possibles, la combinaison tertiaire est incontestablement la plus intéressante, car c'est le premier des hydrocarbures saturés de la série aromatique qui possède un atome de carbone quaternaire directement uni au groupe phényle.

Gossin a cherché le premier à préparer cet hydrocarbure en faisant agir le chlorure d'isobutyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium; il obtint ainsi une substance bouillant à 166-167°, qu'il crut être identique à l'isobutylbenzine, obtenue par la méthode de Fittig; des recherches plus récentes de Schramm ont montré qu'il différait entièrement de ce dernier ainsi que des deux butylbenzines connues (normale et tertiaire).

Dans le but de déterminer la constitution de cet hydrocarbure, Schramm a fait agir le chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et de chlorure de butyle tertiaire, et a obtenu la butylbenzine tertiaire identique à l'hydrocarbure de Gossin, ce qui prouve d'une manière incontestable que le produit de cet auteur était le triméthylphénylméthane.

*Préparation du triméthylphénylméthane.* — La synthèse a été opérée dans un ballon refroidi soigneusement; on a employé chaque fois 200 grammes de chlorure d'aluminium, 200 grammes de chlorure d'isobutyle et 600 grammes de benzine. Pendant la durée de l'opération, on a eu soin de maintenir constamment la température au-dessous de 4°; la réaction dure plus longtemps qu'en opérant à une température plus élevée, mais le rendement s'élève jusqu'à 70 0/0 du rendement théorique. Schramm a démontré qu'en laissant la température s'élever le rendement diminuait de plus en plus, et cela très rapidement, au point qu'à 25-30° on n'obtenait plus de butylbenzine, mais des quantités assez considérables de butylène et un liquide jaune et visqueux.

La réaction terminée, on a versé le contenu du ballon dans de l'eau glacée, et, après avoir distillé l'hydrocarbure avec de la vapeur d'eau, on l'a lavé et fractionné. Dans le but d'obtenir ce corps à l'état chimiquement pur, l'auteur a utilisé sa complète insensibilité à la lumière solaire lorsqu'on le traite par le brome; on introduit peu à peu le brome dans l'hydrocarbure exposé aux rayons solaires, de manière que le mélange reste coloré en rouge. Les impuretés (éthyl-, propyl- et amylbenzine) sont substituées dans la chaîne latérale par le brome et peuvent être facilement éliminées; on lave le produit de la réaction à la lessive de potasse, puis à l'eau, et on le rectifie finalement sur du sodium.

*Action de l'acide nitrique.* — L'hydrocarbure refroidi par de l'eau a été traité par l'acide nitrique fumant jusqu'à ce que les deux couches apparues au début se fussent réunies. Le produit de la réaction, versé dans une grande quantité d'eau, laisse déposer une substance jaune, huileuse, à odeur de cumène, qui, fractionnée avec soin, se scinde en deux portions. L'une, liquide, distille à une température plus basse que l'autre, qui est solide. Selon toutes probabilités, en se basant sur l'analogie que ces combinaisons offrent avec celles qui leur correspondent dans la série du toluène, le composé liquide appartient à la série ortho, tandis que le composé solide appartient à la série para.

*Orthonitrophényltriméthylméthane* (1.2) $C^6H^4{<}\substack{AzO^2\\C(CH^3)^3}$. — Liquide jaune, huileux, distillant à 247°,4-248°,4, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool et la benzine; il est doué de l'odeur caractéristique du cumène.

Le *dérivé amidé* $C^6H^4{<}\substack{AzH^2\\C(CH^4)^3}$ est un liquide huileux, incolore, fortement réfringent; il bout à 233-235°; son poids spécifique à 15° = 0,9769. Il se décompose rapidement par l'action de la lumière. Ses sels sont, d'une manière générale, difficilement solubles dans l'eau froide; ils cristallisent très bien et sont stables à l'air.

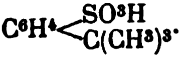
Le dérivé *acétylé*, facilement soluble dans la benzine, cristallise en aiguilles fusibles à 159°.

Le *paranitrophényltriméthylméthane* cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles vers 30°, distillant à 274°,6-275°.

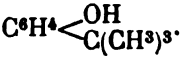
Son *dérivé amidé* bout à 239°,4-240°, 4; il possède à 15° un poids spécifique = 0,9525. Ses sels, très semblables à ceux du dérivé ortho, sont encore moins solubles dans l'eau.

Les réactions colorées des deux amines isomères sont peu caractéristiques. Une trace de l'amine para, dissoute dans l'acide sulfurique, le colore en vert, lorsqu'on l'additionne d'une goutte d'une solution de bichromate de potassium. Avec l'amine ortho-, la coloration est bleuâtre.

Les deux amines, additionnées de chlorure ferrique, donnent une coloration jaune orangé.

*Action de l'acide sulfurique. Acide para-sulfonique* (1.4)  $C^6H^4<\begin{matrix}SO^3H\\ C(CH^3)^3\end{matrix}$. — On traite l'hydrocarbure, en ayant soin de bien refroidir, par l'acide sulfurique fumant à 77° B. On fait le sel de calcium que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique étendu. On sépare le sulfate de calcium et on épuise le liquide à l'éther. Après l'évaporation de l'éther, on obtient un liquide sirupeux, incolore, qui cristallise sous forme d'une masse blanche, fusible à 62-63°.

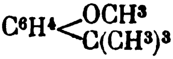
Cet acide est très soluble dans l'eau; ses sels de potassium et de calcium ont été analysés.

*Paraphénol* (1.4)  $C^6H^4<\begin{matrix}OH\\ C(CH^3)^3\end{matrix}$. — Il se forme en fondant le sel de potassium du dérivé précédent avec de la potasse caustique; on dissout dans l'eau et on décompose par l'acide chlorhydrique. On obtient une huile qui, purifiée par distillation, cristallise sous forme d'une masse blanche, dont l'odeur rappelle celle du cuir de Russie. Elle fond à 98°,5 et bout à 238-239°. Ce phénol, plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, est très soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. C'est un acide faible qui forme des sels peu stables.

Il a également été préparé au moyen de l'amine par la réaction connue.

Il est à remarquer qu'en faisant agir l'acide sulfurique sur le triméthylphénylméthane il ne se forme qu'un seul acide sulfoné; ce fait différencie l'hydrocarbure en question de tous les autres qui appartiennent à la série du toluène.

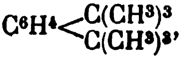
*Éthers phénoliques du p.-oxyphényltriméthylméthane.* — On les prépare en chauffant le sel de potassium du paraphénol décrit, pendant plusieurs heures, avec un excès d'iodure alcoolique, et purifiant par distillation.

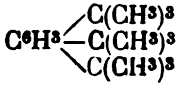
L'*éther méthylique* (1.4)  $C^6H^4<\begin{matrix}OCH^3\\ C(CH^3)^3\end{matrix}$ est un liquide incolore, bouillant à 221°,4-222°,4 et possédant à 15° un poids spécifique $= 0,9439$.

L'*éther éthylique* est un liquide semblable au précédent; il bout à 233-233°,6; son poids spécifique à 15° $= 0,9331$.

L'auteur a encore retiré des parties bouillant à une température élevée et provenant de la synthèse du triméthylphénylméthane trois hydrocarbures, dont l'un liquide et les deux autres solides.

L'un de ces derniers a été déjà signalé par Schramm. Ces hydrocarbures sont :

1° *Dibutylbenzine tertiaire*  $C^6H^4{<}\begin{matrix}C(CH^3)^3\\C(CH^3)^3\end{matrix}$, fusible à 70°, distillant à 235-235°,5, facilement soluble dans l'alcool;

2° *Tributylbenzine tertiaire*  $C^6H^3\begin{matrix}/C(CH^3)^3\\-C(CH^3)^3\\\backslash C(CH^3)^3\end{matrix}$, cristallise en écailles fusibles à 128°, distillant à 291-292°, difficilement solubles dans l'alcool froid;

3° *Hydrocarbure liquide*, bouillant de 227-230°. Il n'a pas pu être obtenu à l'état pur, vu la difficulté de le séparer de la dibutylbenzine tertiaire, qui distille à peu près à la même température.

F. R.

**Quelques observations sur les oximes; H. GOLDSCHMIDT** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2746; 1890). — I. *Transposition des cétone-oximes.*—La transposition, découverte par Beckmann, des cétone-oximes aromatiques en anilides acides, n'a pas jusqu'ici été expliquée d'une manière satisfaisante. On ne sait pas encore si, après la séparation d'un des noyaux benzéniques du carbone cétonique, l'atome d'azote entre à la place où se trouvait ce carbone ou dans une autre position.

L'auteur a cherché à résoudre cette question en transposant une cétone-oxime symétrique et deux fois substituée, et il a choisi dans ce but la p.-*ditolylcétone-oxime* $\underset{(4)}{CH^3}.C^6H^4.\underset{(1)}{C}(AzOH)C^6H^4.\underset{(4)}{CH^3}$. Si l'azote entre dans la position où se trouvait précédemment le carbone cétonique, il doit se former, lors de la transposition, la p.-toluide de l'acide p.-toluylique $\underset{(4)}{CH^3}.C^6H^4.\underset{(1)}{CO}.\underset{(1)}{AzH}.C^6H^4\underset{(4)}{CH^3}$, autrement il devrait se former une méta- ou une orthotoluide. L'expérience a montré que la première supposition est la juste.

La p.-ditotylcétone-oxime, qui n'a pas été décrite jusqu'ici, a été préparée par l'action de l'hydroxylamine sur la p.-ditolylcétone, obtenue elle-même en faisant réagir le chlorure de l'acide p.-toluylique sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium.

Cette oxime cristallise en prismes transparents, fusibles à 163°.

Elle fut transposée en la chauffant peu de temps au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré.

II. *Action du cyanate de phényle sur l'éther* (Az) *benzylique de l'isobenzaldoxime.* — L'auteur a signalé la grande facilité avec laquelle les oximes réagissent sur le cyanate de phényle; il a étudié depuis cette réaction avec les éthers des oximes, et en particulier avec l'éther (Az) benzylique de l'isobenzaldoxime

$C^6H^5.CH\left\langle\begin{matrix}AzC^7H^7\\ |\\ O\end{matrix}\right.$. Lorsqu'on mélange des quantités équivalentes de cet éther et de cyanate de phényle en solution benzénique et qu'on fait bouillir quelque temps, l'odeur du cyanate disparaît, et l'on obtient par évaporation un sirop qui laisse déposer des cristaux blancs, fusibles à 167°.

Le corps en question est probablement le *benzylphénylurée*

$\left.\begin{matrix}C^6H^5.AzH\\ C^7H^7AzH\end{matrix}\right>CO$, fusible à 168°.

Lorsqu'on fait réagir les deux composés l'un sur l'autre sans recourir à l'action de la chaleur, on obtient des aiguilles fusibles à 121°, constituées par un produit d'addition de l'éther benzylique et du cyanate de phényle.

Ce composé est stable et se distingue en cela des produits d'addition obtenus avec le cyanate de phényle et les oximes et iso-oximes. Il est complètement scindé lorsqu'on le chauffe peu de temps à 100° en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré.

L'auteur se propose d'étudier de plus près le mécanisme de cette décomposition et rend compte de ses recherches inachevées, parce que Beckmann a observé aussi la formation de ce produit d'addition, et en a tiré des conclusions contraires à celles de l'auteur sur la constitution des iso-aldoximes. F. R.

**Dérivés thionés de quelques amines aromatiques; O. KYM** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2458). — L'auteur a annoncé précédemment que, par l'action du bichlorure de soufre sur la β-dinaphtylamine, il se forme principalement la thiodinaphtylamine de Ris et une petite quantité d'un isomère, tandis que par l'action du protochlorure de soufre il se forme deux dithio-β-dinaphtylamines isomères et une très petite quantité du dérivé thioné de Ris. Il lui a paru intéressant de faire la même étude avec les méthyl- et éthyl-β-dinaphtylamines, et il a obtenu les résultats suivants :

Il a préparé la *méthylthio-β-dinaphtylamine* $S(C^{10}H^6)^2AzCH^3$ par l'action de l'iodure de méthyle sur la thio-β-dinaphtylamine.

Le produit obtenu cristallise en feuillets jaune citron ou en aiguilles fines et jaunâtres, fusibles à 284-285°. Il se dissout le mieux dans le toluène bouillant.

On obtient le même composé soit en chauffant la méthyl-β-dinaphtylamine avec du soufre, soit en la soumettant, en solution dans la benzine, à l'action du bichlorure ou du protochlorure de soufre. Il ne se forme pas dans ces conditions de dérivé dithioné.

*Éthylthio-β-dinaphtylamine* $S(C^{10}H^{6})^{2}AzC^{2}H^{5}$. — Elle a été préparée de la même manière que la combinaison précédente. Elle cristallise en aiguilles jaune pâle, fusibles à 212-213° ; elle est facilement soluble dans la benzine et le toluène bouillants.

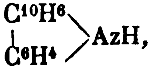
L'acide sulfurique concentré est coloré en violet par l'addition de cette base, et en bleu foncé en présence de quelques gouttes d'acide nitrique.

*Dérivés thionés des phényl-α- et phényl-β-naphtylamines.* — Tandis que le soufre réagit d'une manière assez nette sur la diphénylamine et sur la β-dinaphtylamine, l'introduction du soufre dans les amines secondaires présente de beaucoup plus grandes difficultés. On obtient des produits difficiles à purifier et avec de faibles rendements ; l'auteur a réussi cependant à isoler les dérivés suivants :

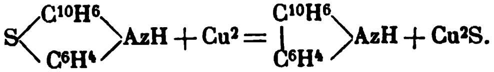
*Thiophényl-α-naphtylamine* $S{<}\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{6}H^{4}\end{matrix}{>}AzH$. — Elle cristallise en petits feuillets jaunes et brillants, fusibles à 137-138°. Elle est facilement soluble dans l'alcool et surtout dans la benzine.

L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en bleu foncé et en rouge vineux par addition d'une petite quantité d'acide nitrique.

En chauffant cette combinaison avec du cuivre, ou, d'une manière plus simple, en chauffant directement le produit brut de la réaction du soufre sur la phényl-α-naphtylamine avec du cuivre fraîchement réduit, on obtient le *phényl-α-naphtylcarbazol*



$\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\|\\C^{6}H^{4}\end{matrix}{>}AzH$, qui se forme en vertu de l'équation



$$S{<}\begin{matrix}C^{10}H^{6}\\C^{6}H^{4}\end{matrix}{>}AzH + Cu^{2} = \begin{matrix}C^{10}H^{6}\\|\\C^{6}H^{4}\end{matrix}{>}AzH + Cu^{2}S.$$

Le carbazol en question cristallise en feuillets brillants fusibles à 225°. Il se dissout peu dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool chaud ; l'acide sulfurique le dissout avec une coloration verte qui passe au brun sale par addition d'acide nitrique.

*Thiophényl-β-naphtylamine* $S{<}\begin{smallmatrix}C^{10}H^{6}\\ C^{6}H^{4}\end{smallmatrix}{>}AzH$. — Préparée de la même manière que le dérivé α, elle cristallise en aiguilles jaune clair, brillantes, fusibles à 178°. Ajoutée à l'acide sulfurique concentré, elle le colore en bleu foncé et en violet foncé par addition d'une petite quantité d'acide nitrique.

Le cuivre ne réagit que difficilement sur la thiophényl-β-naphtylamine, ce qui n'a pas permis à l'auteur de préparer le carbazol correspondant à l'état pur.

*Méthylthiophényl-β-naphtylamine* $S{<}\begin{smallmatrix}C^{10}H^{6}\\ C^{6}H^{4}\end{smallmatrix}{>}AzCH^{3}$. — Préparée en chauffant pendant cinq heures à 150° la thiophényl-β-naphtylamine avec de l'iodure de méthyle, elle se présente sous la forme d'aiguilles fines, fusibles à 132-133°. Sa solution dans l'acide sulfurique est bleu foncé et ne change pas de couleur par addition d'une petite quantité d'acide nitrique.

L'auteur a aussi essayé, mais sans succès, d'introduire du soufre dans le carbazol ordinaire (diphénylimide).

Il décrit encore la *benzoylthio-β-dinaphtylamine*

$$S{<}\begin{smallmatrix}C^{10}H^{6}\\ C^{10}H^{6}\end{smallmatrix}{>}AzC^{7}H^{5}O,$$

obtenue en chauffant deux heures à 210° la thio-β-dinaphtylamine avec l'anhydride benzoïque.

Ce composé se présente sous la forme d'aiguilles presque blanches, fusibles à 196-197°. Il est peu soluble dans l'alcool et l'éther, très soluble dans la benzine. F. R.

**Sur le chlorure de β-dinaphtylurée et la β-tétranaphtylurée ; B. KÜHN et N. LANDAU** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2161). — Cette note est une réponse à la publication faite dernièrement par Kym (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1540) sur le même sujet.

Comme les auteurs l'ont démontré précédemment, l'oxychlorure de carbone agit déjà à la température ordinaire sur la β-dinaphtylamine en solution dans la benzine ; mais comme les résultats de leurs recherches ne concordent pas avec ceux obtenus par Kym, qui a observé cette réaction au-dessus de 130°, ils les énoncent ici.

Ils ont fait trois essais successifs en employant les mêmes quantités de β-dinaphtylamine en solution dans les mêmes quantités de benzine, mais en augmentant chaque fois celles de l'oxychlorure de carbone. Dans le premier essai, 61 0/0 de la quantité de β-dinaphtylamine employée ont été transformés ; dans le second, 80 0/0, et dans le troisième, 88 0/0.

Les auteurs concluent qu'un excès d'oxychlorure active la réaction ; qu'avec de petites quantités de β-dinaphtylamine, la réaction est même terminée au bout de deux à trois heures, et que l'on obtient le rendement théorique.

Le point de fusion de la β-tétranaphtylurée, qui avait été donné beaucoup trop bas dans une communication précédente, a été vérifié de nouveau ; il est à 287-288° et se rapproche maintenant de celui indiqué par M. Kym (294-295°). F. R.

**Sur l'α-dithionaphtol** $C^{10}H^6(SH)^2$ ; **L. GROSJEAN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2370). — Les recherches récentes de Krafft et Schönherr sur la réduction du sulfochlorure de naphtaline en thionaphtol (sulfhydrate de naphtyle) ont engagé l'auteur à chercher à obtenir par le même procédé le *dithionaphtol.*

Pour préparer ce nouveau corps, l'auteur traite l'α-naphtalinedisulfonate de sodium par le pentachlorure de phosphore ; la réaction commence déjà à froid, mais on la termine en chauffant au bain d'huile. On réduit le produit obtenu par la poudre de zinc et l'acide sulfurique étendu en refroidissant au début et chauffant ensuite pendant quelques heures au réfrigérant à reflux jusqu'à l'ébullition.

Lorsque tout le zinc est dissous, on laisse refroidir, on filtre, on lave et on sèche dans le vide. Le produit de la réaction est pulvérisé, puis épuisé à l'éther, qui, après évaporation, laisse déposer une masse cristalline à peine colorée en jaune, dont l'odeur rappelle celle du thionaphtol.

Le produit, purifié par distillation, puis recristallisé dans l'alcool bouillant, se présente sous la forme de paillettes nacrées, fusibles à 180-181°. Il est insoluble dans l'alcool froid, l'éther, la ligroïne et le toluène.

Le dérivé *benzoylé* $C^{10}H^6(SC^7H^5O)^2$, obtenu en chauffant le dithionaphtol avec le chlorure de benzoyle à 160° environ, cristallisé dans l'alcool bouillant, est fusible à 152-153°.

Le dérivé *acétylé* $C^{10}H^6(SC^2H^3O)^2$ cristallise dans l'alcool bouillant et fond à 110°.

L'α-dithionaphtol lui-même est stable à l'air, mais il s'oxyde rapidement en solution alcaline pour donner une poudre blanche non encore fusible à 220° et insoluble dans les véhicules habituels.

F. R.

**Sur les trois sulfures de dinaphtyle** $(C^{10}H^7)^2S$ **et les trois sulfones de dinaphtyle** $(C^{10}H^7)^2SO^2$ ; **F. KRAFFT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2364). — L'auteur a décrit précédemment deux sulfures de dinaphtyle, soit αα fusible à 110° et ββ fusible à 151°, qu'il avait obtenus par distillation sèche des sels de plomb des sulfhydrates de naphtyle correspondants $C^{10}H^7SH$. Quant aux sulfones, on connaissait jusqu'ici la ββ-dinaphtylsulfone fusible à 177°, et la soi-disant α-dinaphtylsulfone fusible à 123°, qui doit être considérée d'après les recherches actuelles de l'auteur, comme un dérivé αβ.

L'auteur a préparé, en outre, l'αβ-sulfure de dinaphtyle et étudié les produits d'oxydation des trois sulfures.

Lorsqu'on oxyde à chaud le sulfure de dinaphtyle ββ par le mélange chromique en excès et en solution acétique, on obtient la ββ-dinaphtylsulfone en longues aiguilles, fusibles à 177°.

L'oxydation du sulfure αα est beaucoup plus énergique, elle commence à la température de la main et se termine en peu de temps au bain-marie. Suivant les quantités de bichromate employées on obtient un sulfoxyde ou la sulfone.

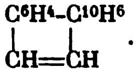
En opérant, par exemple, avec 3 parties de sulfure en solution dans 250 parties d'acide acétique cristallisable, et ajoutant à froid 3 parties de bichromate de potassium dans 20 parties d'acide sulfurique étendu et 100 parties d'acide acétique, chauffant un quart d'heure au bain-marie, il se forme le *sulfoxyde de dinaphtyle αα* $(C^{10}H^7)^2SO$, fusible à 164°,5.

Lorsqu'on opère, par contre, avec 3 parties de bichromate pour 1 partie de sulfure, on obtient l'*αα-dinaphtylsulfone* $(C^{10}H^7)^2SO^2$, fusible à 187°.

*Sulfure d'αβ-dinaphtyle* $(C^{10}H^7)^2S$. — Ce composé a été obtenu en chauffant pendant deux à trois heures à 200-220°, puis pendant le même temps à 240°, un mélange intime du sel de plomb du sulfhydrate de β-naphtyle $\beta(C^{10}H^7S)^2Pb$ avec un peu plus de la quantité équivalente d'α-monobromonaphtaline. Le produit de la réaction, épuisé au sulfure de carbone, a été distillé dans le vide. Le sulfure obtenu distille après plusieurs rectifications à 290-291° sous 15 millimètres de pression et se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline de lamelles brillantes, fusibles à 60-61°.

Il donne par oxydation l'*αβ-dinaphtylsulfone* $(C^{10}H^7)^2SO^2$ fusible à 122°,5-123°, absolument identique à la sulfone décrite jusqu'ici sous la dénomination d'α-sulfone et obtenue par l'action de l'acide sulfurique sur la naphtaline. F. R.

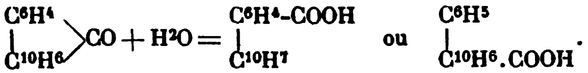
**Sur le chrysène; E. BAMBERGER et C. BURGDORF** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2433). — D'après les recherches analytiques de Bamberger et Kranzfeld et les recherches synthétiques de Graebe, Bungener et Krämer sur le chrysène, il est hors de doute que cet hydrocarbure ne se distingue du phénanthrène que par le fait qu'il renferme à la place d'un noyau benzénique un noyau de naphtaline ; par contre on ignore jusqu'ici à quelle place se fait la soudure entre les deux systèmes, en sorte qu'il faut se contenter pour le moment de représenter le chrysène par la formule :



$$\begin{array}{l} C^6H^4\text{-}C^{10}H^6 \\ \vert \qquad\quad \vert \\ CH{=}CH \end{array}.$$

Les recherches de Bamberger et Kranzfeld ont conduit à une série de dérivés du chrysène analogues aux dérivés du phénanthrène, soit sous le rapport de leur mode de formation, soit sous celui de leurs propriétés.

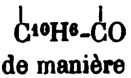
Ce sont la chrysoquinone (analogue à la phénanthrène-quinone), l'acide chrysoglycolique (diphénylène-glycolique), la chrysocétone (diphénylène-cétone), l'alcool chrysofluorénique (alcool fluorénique), le chrysofluorène (fluorène) ; il manque dans cette série les dérivés analogues à l'acide diphénique et à l'acide phénylbenzoïque. Le premier n'a pas pu être obtenu ; quant au second, que les auteurs désignent sous le nom d'*acide chrysénique*, ils ont pu le préparer par l'action de la potasse en fusion sur la chrysocétone, ainsi que sur la chrysoquinone. L'acide en question est ou un *acide naphtylbenzoïque* ou un *acide phénylnaphtoïque;* il se forme d'après l'équation :

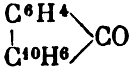


$$\begin{array}{l} C^6H^4 \\ \vert \\ C^{10}H^6 \end{array}\!\!>CO + H^2O = \begin{array}{l} C^6H^4\text{-}COOH \\ \vert \\ C^{10}H^7 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} C^6H^5 \\ \vert \\ C^{10}H^6.COOH \end{array}.$$

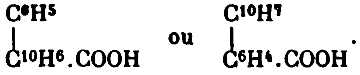
Lorsqu'on fait réagir la potasse alcoolique à 180° sur la chrysocétone, il se forme un second acide que les auteurs n'ont pas pu obtenir suffisamment pur pour l'analyser.

D'après des recherches antérieures de Graebe et d'E. Schmidt, il semblerait que la constitution du chrysène pût être facilement établie; mais la phénylnaphtaline, fusible à 104-105°, qu'ils ont décrite et qu'ils avaient préparée par distillation de la chrysoquinone sur la chaux sodée serait, d'après les auteurs de ce mémoire, non pas un hydrocarbure unique, mais un mélange. Le composé ainsi obtenu ne présente pas même après des cristallisations répétées un point de fusion absolument constant.

*Chrysoquinone*  $\begin{array}{l} C^6H^4\text{ - }CO \\ \vert \qquad\ \vert \\ C^{10}H^6\text{-}CO \end{array}$. — On l'obtient en chauffant peu à peu à l'ébullition, de manière à employer pour cela huit à dix heures, une pâte composée de 50 grammes de chrysène en poudre et de 1 kilogramme d'acide acétique cristallisable, avec une solution de 100 grammes d'acide chromique dans 1 kilogramme d'acide acétique cristallisable. La réaction se passe d'une manière tout à fait normale et l'on retire 96-97 0/0 de la quantité théorique. La chrysoquinone se sépare en partie sous la forme de prismes magnifiques rouge orangé. Elle n'est attaquée que très lentement par l'acide chromique en excès, mais le permanganate de potassium la transforme en partie en acide phtalique.

*Chrysocétone*  $\begin{array}{l} C^6H^4 \\ | \\ C^{10}H^6 \end{array} \!\!>CO$. — On mélange 1 partie de chrysoquinone pulvérisée avec 7,5 parties de litharge, on sèche bien le mélange et on le distille rapidement dans un fourneau à combustion; il est préférable de faire cette opération sous une pression de 50 millimètres de mercure et en faisant passer un courant d'air qu'on introduit au moyen d'un tube capillaire; on retire 70-75 0/0 du rendement théorique. La chrysocétone se sublime en petits cristaux jaune clair, ou se solidifie par refroidissement en aiguilles rouge rubis, fusibles à 132°,5.

*Acide chrysénique.*



$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ C^{10}H^6.COOH \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} C^{10}H^7 \\ | \\ C^6H^4.COOH \end{array}.$$

— Cet acide, assez difficile à préparer, s'obtient en introduisant peu à peu et en remuant constamment 5 grammes de chrysoquinone en poudre fine dans 50 grammes de potasse caustique, additionnée de 5 grammes d'eau et chauffée au bain d'huile, en maintenant la température à 225-230°. Après avoir introduit la dernière portion de quinone on chauffe encore une demi-heure à la même température.

On purifie l'acide retiré du produit de la réaction, soit au moyen de la benzine, soit en le transformant en sel de baryum.

L'acide chrysénique cristallise en lamelles blanc d'argent, fusibles à 186°,5; il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique cristallisable, le chloroforme et l'acétone, peu soluble dans l'eau.

Il est probable qu'il se forme, en premier lieu, dans cette réaction, de la chrysocétone, car celle-ci se transforme quantitativement, par l'action de la potasse, en acide chrysénique.

Le *sel de baryum* $C^{34}H^{22}O^4Ba + H^2O$ cristallise en aiguilles argentées, solubles dans l'eau. L'acide est facilement transformé en cétone ; il suffit de le dissoudre dans l'acide sulfurique (30 parties) anglais et de couler cette solution dans l'eau glacée pour obtenir la cétone.

L'acide phénylbenzoïque analogue de l'acide chrysénique se transforme de même, mais à une température plus élevée, en diphénylène-cétone.

Les auteurs n'ont pas pu transformer l'acide chrysénique en un hydrocarbure renfermant un atome de carbone de moins.

*Acide isochrysénique.* — Cet acide, que les auteurs désignent provisoirement sous ce nom, se forme par l'action de la potasse alcoolique sur la chrysocétone, lorsqu'on chauffe huit à dix heures à 170°, puis peu de temps à 190-195°.

Il n'a pas pu être isolé à l'état de pureté ; contrairement à l'acide chrysénique, il fournit facilement, lorsqu'on le distille avec de la chaux, un hydrocarbure fusible à 181°,5.

*Mononitrochrysène* $C^{18}H^{11}.AzO^2$.— Ce dérivé, déjà préparé par Liebermann et Schmidt par des procédés moins rapides, se forme très facilement en chauffant pendant quelques heures au bain-marie 10 grammes de chrysène broyés avec 100 grammes d'acide acétique cristallisable et 4gr,5 d'acide nitrique (D = 1.415).

Le nitrochrysène fond à 205°,5 ; il donne par oxydation de la nitrochrysoquinone.

*Amidochrysène* $C^{18}H^{11}.AzH^2$. — On réduit le dérivé nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique.

L'amidochrysène se présente, après purification, sous la forme d'une poudre cristalline blanche, facilement soluble dans l'alcool, la benzine, l'acétone, etc., insoluble dans l'eau ; ses solutions sont caractérisées par une magnifique fluorescence bleu violet. Il fond à 199°.

Il se combine avec l'acide diazobenzine sulfonique pour donner une matière colorante rouge avec fluorescence bleue en solution alcoolique aqueuse.

Le *chloroplatinate* $(C^{18}H^{11}.AzH^2)^2PtCl^4$ est en flocons cristallins, jaunes.

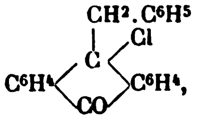
Le *chlorhydrate* et le *sulfate* sont presque insolubles dans la plupart des véhicules.

Les auteurs ont encore à s'occuper de l'action de l'acide nitreux sur l'amidochrysène, qui ne paraît pas normale, et de l'*oxychrysène*, qui prend naissance en chauffant pendant plusieurs heures à 170° l'amidochrysène avec de l'acide chlorhydrique concentré en excès.

F. R.

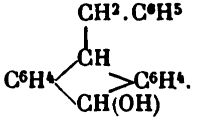
**Sur le benzyle-oxanthranol; C. BACH** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2527; 1890). — Pour faire suite à ses recherches précédentes, l'auteur décrit encore les dérivés suivants du benzyloxanthranol.

Il a préparé d'abord, pour prouver de nouveau la présence du groupe hydroxyle, le *chlorure de benzyle-oxanthranol*



On l'obtient en chauffant le benzyle-oxanthranol en poudre avec la quantité calculée de pentachlorure de phosphore. Il cristallise en lamelles incolores dont le point de fusion n'a pas pu être obtenu constant (95 à 102°). Sa solution dans la benzine présente une belle fluorescence bleue; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge.

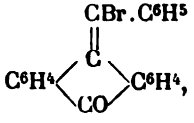
*Benzyldihydro-anthranol*



— Il se forme par réduction du benzyloxanthranol au moyen de la poudre de zinc et de l'ammoniaque, ou en faisant bouillir sa solution alcoolique avec de l'amalgame de sodium.

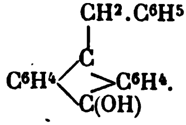
Il fond à 130-140° et se décompose quantitativement, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide acétique étendu, en benzylanthracène et eau.

D'après la position qu'occupe le brome dans le bromobenzylèneanthrone



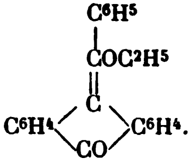
on pouvait prévoir qu'il était facile à substituer. L'expérience a montré qu'on pouvait en effet facilement remplacer, dans ce composé, le brome par d'autres substituants, ce qui a fourni à l'auteur l'occasion de préparer les dérivés suivants :

*Benzylanthranol*



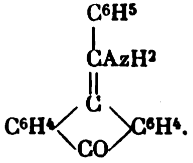
— En faisant réagir à froid sur le bromobenzylène-anthrone en solution alcoolique de l'amalgame de sodium. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 183-184°, et se transforme à l'air en benzyloxanthranol.

*Éthoxybenzylène-anthrone*



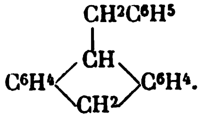
— En chauffant une solution alcoolique de bromobenzylène-anthrone avec la quantité calculée d'éthylate de sodium fraîchement préparé. Lamelles jaunes, fusibles à 171-173° en se décomposant.

*Amidobenzylène-anthrone*



— En saturant d'ammoniaque sèche une solution de bromobenzylène-anthrol dans la benzine. Ce dérivé se présente sous la forme de flocons amorphes, fusibles vers 150-152°, se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge violet clair.

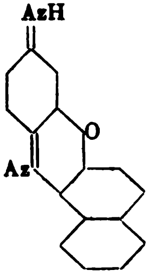
*Dihydrure de benzylanthracène*



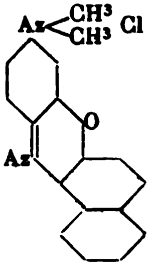
— En chauffant la solution alcoolique du benzyle-anthracène avec la quantité calculée d'amalgame de sodium, ou en réduisant en tube scellé le benzyle-oxanthranol par l'acide iodhydrique et le phosphore. Aiguilles prismatiques, fusibles à 110-111°, solubles à chaud dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration vert foncé. F. R.

**Sur les cyanamines, nouveau groupe de matières colorantes ; O.-N. WITT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2247). — L'auteur a remarqué, en 1879, en même temps que Meldola, qu'en faisant agir le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur le β-naphtol il se formait une matière colorante bleu violet; elle a été étudiée par Meldola, qui lui a donné la formule $C^{18}H^{16}Az^{2}O.HCl$.

Plus tard, Nietzki a obtenu une matière colorante évidemment analogue en faisant agir la quinone-dichlorimide sur le β-naphtol. Il considère les deux produits comme des quinones-imides substituées ayant les formules de constitution suivantes :



Matière colorante
de la quinone-dichlorimide.



Matière colorante
de la nitrosodiméthylaniline.

En se basant sur ces formules, on peut comparer ces deux matières colorantes et établir leur analogie avec la thionine et le bleu méthylène, dans lesquels le soufre joue le même rôle que l'atome d'oxygène dans les matières colorantes dont il est question ici.

Ce qui distingue la matière colorante de R. Nietzki et Otto des couleurs méthylées (connues sous les noms de bleu méthylène, bleu solide, bleu nouveau, bleu coton), c'est que ces dernières varient de la nuance bleue à la nuance violette, et paraissent être constituées par des mélanges, tandis que la matière colorante dérivée de la quinone-dichlorimide paraît être une substance unique de couleur rouge fuchsine.

Ces matières colorantes se comportent différemment lorsqu'on chauffe leurs bases ; en effet, celles-ci, facilement solubles dans l'éther, perdent de plus en plus leur solubilité et se transforment finalement en une substance qui n'offre plus aucune analogie avec celle que l'on avait à l'origine. Elles donnent cependant, lorsqu'on les dissout de nouveau dans un acide, des matières colorantes d'un bleu verdâtre, qui ressemblent comme nuance à celle du bleu méthylène, nuance semblable, soit à la lumière du jour, soit à la lumière artificielle. Il n'y a pas de différence, sous le rapport de la nuance, entre la matière colorante obtenue ainsi au moyen du violet de Meldola et celle qui dérive du rouge de Nietzki; elles sont toutes deux de nuance bleu verdâtre. Toutes les matières colorantes violettes du même groupe, ainsi que celles qui dérivent de l'éther méthylique de la dioxynaphtaline, présentent ce même caractère.

On est donc ici en présence d'une réaction type, les divers produits ne présentant que fort peu de différence dans leur nuance bleu verdâtre. O.-N. Witt propose de donner au groupe entier le nom de *cyanamines*.

L'auteur a préparé une certaine quantité de la cyanamine dérivée du violet de Meldola, en chauffant ce produit au bain-marie avec de la potasse caustique en solution alcoolique. La base qui prend ainsi naissance a été purifiée et analysée; elle possède la formule brute $C^{26}H^{26}Az^{4}O^{2}$.

L'alcool, l'éther et la benzine ne dissolvent que des traces de la base, qui est un peu plus soluble dans le xylène bouillant et facilement dans le chloroforme. Ses solutions ont une coloration rouge violet, tandis que celles de la base elle-même du violet de naphtol sont brunes.

Les acides concentrés dissolvent la cyanamine en orangé brun, tandis que les composés du groupe du violet de Meldola se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte.

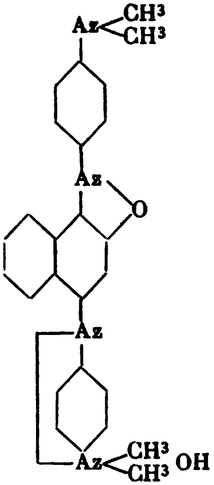
Les acides étendus dissolvent la base en donnant une coloration bleu pur.

Cette base fournit des sels; le *sulfate*, par exemple, se présente sous la forme de petites écailles vertes à reflet métallique, et le *chlorhydrate* $C^{26}H^{26}Az^{4}OCl^{2}$ sous forme de feuillets ou de prismes également verts.

Ces sels sont partiellement dissociés lorsqu'on veut les dissoudre dans une grande quantité d'eau; il paraîtrait qu'une partie de l'acide est beaucoup plus fixe que l'autre.

La cyanamine sous forme de sels peut être décelée en solution très diluée dans des mélanges, par le spectre d'absorption; elle éteint le spectre jusqu'au bout, tandis que l'autre moitié n'est nullement affaiblie.

Si d'après les résultats de l'analyse, soit de la base, soit de son chlorhydrate, on cherche à établir une formule, on ne peut le faire qu'en admettant que 2 molécules de nitrosodiméthylaniline s'unissent à 1 molécule de naphtol, avec élimination de 2 molécules d'eau, et que le composé qui en résulte renferme les groupes basiques diméthylamido et diméthylammonium. La formule de constitution serait sans doute :



Il faut encore remarquer que la cyanamine donne, par oxydation au moyen de l'acide chromique, une nouvelle matière colorante bleu violet, douée d'une magnifique fluorescence rouge-cinabre, ce qui la distingue complètement de la cyanamine. F. R.

Le Gérant : G. MASSON.

---

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 38.12.90.

# TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOMES III ET IV, TROISIÈME SÉRIE, ANNÉE 1890, 3 ET 4.)

A

Abénius (P.-W.). Sur quelques lactones dérivées des glycocolles, 4, 52. — Sur quelques dérivés piaziniques, 4, 216, 317.
Ach (Fr.). Sur l'anhydride de l'ac. phénylhydrazone-lévulique, 3, 623. — Voy. Fischer (Em.).
Adam (P.). Préparat. de l'ac. dichloropropionique, 4, 103.
Adie (R. H). Sur les sulfates d'antimoine, 4, 671.
Ahrens (F. B.). Alcaloïdes de la mandragore, 3, 456. — Soufre octaédrique obtenu en partant de l'ac. sulfhydrique, 4, 822.
Alexeyeff (P.). Sur le chlorure d'azocuminyle, 3, 206.
Alt (H.). Sur la bromuration de l'ac. o-acétylamidobenzoïque, 3, 430. — Dosage des sulfocyanates, 3, 766.
Alt (H.) et Schulze (J.). Séparat. du Zn et du Ni, 3, 762.
Althausse (M.) et Krüss (G.). Relat. entre la composit. et le spectre d'absorpt. des subst. organiq., 3, 71.
Amagat (E. H.). Voy. Jean (Ferdinand).
Amat (L.). Sur les phosphites et le pyrophosphite de plomb, 4, 375.
Anderlini (F.). Sur les ac. nitropyrrol-α-carboniques, 3, 933. — Act. de l'iodure de méthyle sur la tétraméthyldihydropyridine 3, 933. — Sur la pyrroline, 3, 934. — Sur quelques dérivés de la cantharidine, 4, 135.
— Voy. Ciamician (G.).
André (G.). Voy. Berthelot (M.).
Andréocci (A.). Action de la phénylhydrazine sur l'acétyluréthane, 3, 379.
Angeli (A.). Produits de condensat. de l'α-acétylpyrrol et du benzile, 4, 777.
Ankersmit (H.). Voy. Pictet (A.).
Anschütz (R.). Sur les ac. alcoyloxaliques, les éthers dichloroglycoliques, les chlorures alcoyloxaliques et les éthers oxaliques tétraalcoylés, 3, 745. — Format. de l'hydantoïne, 4, 54. — Préparat. de l'ac. hydroflavéique, 4, 56. — Sur l'ac. acétyle-trichlorophénomalique, 4, 87. — Sur la format. de lactames dans la série grasse ; identité de la lactone pyranilpyroïque de Reissert avec la citraconile, 4, 314. — La méthode de Raoult permet-elle de distinguer les combin. molécul. des combin. atom. 4, 354.
Anschütz (R.) et Bennart (C.). Dérivés monosubstitués de l'acide succinique, 4, 32.
Anschütz (R.) et Evans (N.-P.). Densité de vap. du pentachlorure d'antimoine sous pression réduite, 3, 612.
Anschütz (R.) et Emery (W. O.). Act. du trichlorure de phosphore sur l'ac. salicylique et sur le phénol, 3, 742.
Anschütz (R.) et Haslam (A. R.). Act. de $PCl^5$ sur l'ac. trichlorolactique, 3, 743, 744.
Anschütz (R.) et Reuter (Fer.). Act. de l'aniline sur les ac. citraconique et itaconique, 4, 85.
Arbenz (C.). Sur l'ac. phényl-salicylique, 4, 582.
Archbutt (L.). Analyse d'huiles d'olives de différentes provenances, 3, 569.
Arzberger (H.). Voy. Zincke (Th.).
Astre (Ch.). Nouveaux iodures doubles de Bi et de K, 4, 849.
Aubin (E.) et Quenot (J). De l'Az. dans les engrais, 3, 241, 322.
Auger (V.). Voy. Béhal (A.).
Autenrieth (W.). Dérivés sulfurés de l'ac. crotonique, 4, 122.
Auwers (K.) et Dittrich (M.). Structure du groupe oximide dans les benzilmonoximes isomériques, 3, 949.
Auwers (K.) et Meyer (V.). Sur les oximes de la phénanthrènequinone, 3, 948. — Sur les ac. tétraméthylsuc.

cinique et triméthylglutarique, 4, 33. — Sur la format. des anhydrides relatifs aux ac. de la série de l'ac. succinique, 4, 414. — Sur l'ac. tétraméthylsuccinique, 4, 415.

B

**Bach** (C.). Sur le benzyloxanthranol, 4, 765, 876.

**Bäckström** (H.). Cristaux d'hyposulfite de baryum, 3, 74.

**Badl** (V.). *Voy.* Goldschmidt (H.).

**Baeyer** (A.) et **Kochendoerfer** (E.). Phtaléine de la pyrocatéchine, 3, 551. — Act. de la phénylhydrazine sur la phloroglucine et la résorcine, 3, 551.

**Baeyer** (A.) et **Tutein** (F.). Produits de réduct. de l'ac. oxytéréphtalique, 3, 390.

**Bailey** (G.-H.) et **Hopkins** (W. B.). Act. des températ. élevées sur les oxydes les plus stables, 4, 486.

**Balbiano** (L.). Synthèse du pyrazol, 4, 435. — Dérivés de l'Az-phénylpyrazol, 4, 780.

**Ballo** (M.). Réduct. de l'ac. tartrique, 3, 723.

**Bamberger** (E.). Réduct. de dérivés de la quinoléine, 3, 300. — Sur l'ac. camphorique, 3, 822. — Sur le β-tétrahydronaphtol ac., 3, 829. — Dédoublement de la tétrahydronaphtylène-diamine-1. 5. ac. en ses composants optiquement actifs, 4, 135. — Sur la théorie des chaînes fermées hexagonales, 4, 487.

**Bamberger** (E.) et **Bordt** (F.). Sur l'α-tétra hydronaphtol ar. 3, 831.

**Bamberger** (E.) et **Burgdorf** (C.). Sur l'amidochrysène, 4, 435. — Sur le chrysène, 4. 872.

**Bamberger** (E.) et **Helwig** (H.). Sur les naphtobenzylamines hydrogénées, 3, 637.

**Bamberger** (E.) et **Kitschelt** (M.). Sur les tétrahydro-β-naphtylamines ac : et ar : 4, 431. — Sur le β-tétrahydronaphtol ar : 4, 433. — Sur la réduct. de la naphtaline et de l'anthracène. 4, 754.

**Bamberger** (E.) et **Lengfeld** (F.). Réduct. de la quinoléine, 4, 438.

**Bamberger** (E.) et **Lodter** (W.). Act. du sulfure de carbone sur le menthol et le bornéol, 3, 821.

**Bamberger** (E.) et **Schieffelin** (W.-J.) Sur l'hydrogénat. de l'ortho. et de la paranaphtylène-diamine et sur la naphtylène-diamine (2.7). 3, 442.

**Bamberger** (E.) et **Strasser** (L.). Sur la fichtélite, 3, 954.

**Bamberger** (E.) et **Williamson** (S.). Sur la β-diéthyl-naphtylamine, 3, 636.

**Bancroft** (W.-D.). *Voy.* Jakson (C.-L.).

**Bandrowski** (E. de). Oxyd. de la p.-phénylène-diamine et du p.-amidophénol, 3, 16.

**Barbier** (Ph.) et **Roux** (L.). Sur la dispersion dans les composés aromat., 3, 255. — Pouvoir dispersif spécifique de dissolut. aqueuses, 3, 419, 424. — Sur la dispersion dans les comp. organ., 4, 9, 614, 620.

**Barfoed** (C.). Act. des alcalis sur les sels mercureux, 3, 89.

**Barge** (R.). *Voy.* Fahlberg (C.).

**Baringer** (W.). Sur quelques pseudo-séléno-urées, 4, 314.

**Barth** (L.) et **Herzig** (J.). Sur les principes immédiats de l'herniaria, 3, 458.

**Bassett** (H.). Sur l'act. mutuelle de l'iode et du chlorate de potassium en présence de l'eau, 4, 825.

**Bauer** (R.-W.). Sur un sucre produit au moyen du suc de laminaria, 3, 713.

**Baumann** (E.). Sur les thioaldéhydes, 4, 676.

— *Voy.* Udranszky (L. d').

**Baumann** (E.) et **Kast** (A.). Relat. entre la constitut. chim. et l'act. physiologique de quelques sulfones, 4, 88.

**Baumann** (E.) et **Camps** (R.). Sur les thioaldéhydes, 4, 677.

**Bayrac**. Dosage de l'ac. urique dans les urines, 4, 608.

**Béchamp**. Fermentat. de l'ac. mucique, 3, 770. — Sur le phénomène de coagulation, 4, 181. — Histoire des mat. albuminoïdes du blanc d'œuf, 4, 177. — Act. de l'ac. cyanhydrique sur la fibrine, 4, 610.

**Bechhold** (J.). Transformation de éthers de la benzine-azorésorcine en dérivés de l'oxyhydroquinone, 3, 544.

**Bechi** (E.). Présence de l'ac. borique dans les végétaux, 3, 122.

**Beckmann** (E.). Sur la série du camphre, 3, 155. — Isomérie des benzaldoximes, 3, 266. — Isomérie des oximes de l'aldéhyde benzoïque, 3, 267.

**Béhal** (A.). Combin. de l'antipyrine et de l'hydrate de chloral, 3, 498. — Recherche de la cocaïne, 4, 690.

**Béhal** (A.) et **Auger** (V.). Nouvelles diacétones, 3, 122. — Act. du chlorure d'éthylmalonyle sur l'éthylbenzine, 3, 161. — Sur la diéthylbenzine, 3, 244.

**Béhal** (A.) et **Choay**. Isomère de la chloralimide, 3, 675. — Sur les comb. du chloral et de l'antipyrine, 4, 3. — Isomère du chloralimide, 4, 101. — Sur le chloralimide, 4, 785.

Behrend (Rob.). Dérivés alcoylés du méthyl-uracile et du nitro-uracile, 3, 703.

Behrend (Rob.) et Leuchs (C.). Dérivés alcoylés de l'hydroxylamine, 4, 673.

Belar (A.). Carbonate neutre de zinc hydraté cristall., 3, 89.

Benedikt (R.) et Hazura (K.). Composit. des graisses solides animales et végétales, 4, 91.

Bennert (C.). *Voy.* Anschütz (R.).

Bentley (W.-B.) et Warren (W.-H.). Dérivés nitrés du métabromotoluène, 4, 278.

Berg (A.). Dérivés chlorés des amylamines, 3, 685.

Bergami (O.). *Voy.* Liebermann (C.).

Bernthsen (Aug.). Sur le groupe du bleu de méthylène, 3, 220. — Sur les ac. α-naphtylamine et α-naphtol-s-disulfonés, 3, 823.

Berthelot (M.). Valeur des erreurs de lectures de volumes gazeux, 3, 2. — Variat. de l'act. de HCl, 3, 49. Fermentat. forménique, 3, 331. — Chaleur dégagée par l'act. de l'O. sur le sang, 3, 332. — Don du premier fascicule der *Grundlagen der Chemie* de M. Mendelejeff, 4, 178. — Sur la réduct. des sulfates alcalins par l'H et par le C, 4, 234. — Sur la stabilité relative des sels (sels d'aniline), 4, 241. — Sur les diverses inosites isomères et sur leur chaleur de transformat., 4, 246. — Equilibres et déplacements réciproques des alcalis, 4, 474. — Dosage de l'Az sous forme d'AzH³ au moyen de la chaux sodée, 4, 480. — Sur l'acétylène condensé par l'effluve, 4, 480.

Berthelot (M.) et André (G.). Sur les chaleurs de format. et de combustion des divers principes azotés, dérivés des mat. albumin., 4, 225. — Chaleur de combust. des principaux composés azotés contenus dans les êtres vivants, 4, 230. — Sur la chaleur de format. et sur la réaction de l'hydroxylamine, 4, 238.

Berthelot (M.), André et Matignon. Oxydat. du S. des comp. organ., 4, 250.

Berthelot (M.) et Engel. Recherches thermiques sur les états allotropiques de l'As, 4, 238.

Berthelot (M.) et Matignon. Sur quelques principes sucrés, 4, 248. — Chaleur de combust. de quelques comp. sulfurés, 4, 251.

Berthelot (M.) et Fogh. Chaleur de format. de quelques amines, 4, 229

Berthelot (M.) et Petit (P.). Chaleurs de combust. et de format. de l'urée, 3, 329. — Des carbones-graphites, 3, 336. — Chaleur de comb. et de format. des oxydes graphitiques et pyrographitiques, 3, 340.

Bertram (J.) et Gildemeister (E.). Sur l'essence de bétel, 3, 35.

Best (Th. T.). Sur la monométhyl.-o-anisidine, 4, 108.

Bettendorff (A.). Groupes du cérium et de l'yttrium, 4, 669.

Beuf (Henri). Dosage du Pb par l'ac. phospho-molybdique, 3, 852.

Beythien (K.), Parcus (E.) et Tollens (B.). Format. de l'acide lactique par le raffinose et le saccharose à l'aide des bases, 4, 58.

Beythien (K.) et Tollens (B.). Comb. du raffinose avec les bases, 3, 707. 4, 56. — Action de la phénylhydrazine sur le raffinose interverti, 4, 57.

Bidet. Coloration des sels d'aniline, toluidine, etc., 4, 690.

Biedermann (J.). Sur la paraquinoléylméthénylamidoxime, 4, 203.

Bieler (K.) et Tollens (B.). Sur le fucusol, 3, 648.

Bigot (A.). Sur le glycide, 3, 244.

Billing (H.). *Voy.* Fahrig (E.).

Birhans. Solidificat. de l'anhydride azoteux, 3, 345.

Bischoff (C.-A.). Sur les pipérazines, 3, 832. — Piazines hydrogénées de la série aromat., 3, 833. — Caractères des pipérazines, 3, 840. — Contribut. à la théorie de format. des anhydrides dans les ac. succiniques substitués, 4, 411. — Action du chlorure de méthyle sur la naphtaline et constitut. de l'hydrocarbone, 4, 757. — Mat. color. azoïques de l'α-naphtylamine, de la diméthylaniline et de l'ac. α-oxynaphtoïque, 4, 758. — Sulfonation de l'aniline et de la naphtylamine par le bisulfate de potassium, 4, 758.

Bischoff (C.-A.) et Hausdörfer (A.). Sur les produits de la distillation des citrates, 4, 734.

Bischoff (C.-A.) et Kuhlberg (A. de). Sur les ac. méthyl, éthyl, et diméthylsuccinique dissimétriq., 4, 408. — Essais de préparat. des ac. alcoyltricarballyliques, 4, 491.

Bischoff (C.-A.) et Mintz (N.). Sur les ac. éthyl, méthyl, triméthylsucciniq. symétr., dissymétr. et éthyldiméthylsucciniq., 4, 412. — Sur les ac. benzylsucciniques, 4, 520.

Bischoff (C.-A.) et Nastvogel (O.). Sur les monoacipipérazines, 3, 835. — Sur les αγ-diacipipérazines, 3.

835.— Sur les α β-diacipipérazines, **3**, 839.

Bischoff (C.-A.) et Voit (E.). Sur les 2 acides diméthylsucciniques symétriques, **3**, 719. **4**, 409.— Relations entre les 2 ac. diméthylsucciniques symétr. et l'ac. pyrocinchomique, **4**, 412.

Bistrzycki (A.). Act. des orthodiamines sur l'ac. aldéhydophtalique, **4**, 315.

Blackmann (F.). *Voy.* Ruhemann (S.).

Bladin (J.-A.). Dérivés de la dicyanophénylhydrazine, **3**, 280. — Combin. ditriazoliques, **3**, 647. — Sur des amidoximes et des azoximes des séries du triazol et du tétrazol, **4**, 136.

Blasberg (O.). *Voy.* Vortmann (G.).

Blau (F.). Préparation de la mono et de la dibromopyridine, **3**, 645. — Distillat. sèche des sels des ac. pyridine-carbonés, **3**, 646.

Blomstrand (C.-W.) Sur les ac. oxygénés de l'iode, **3**, 874.

Bochmann (K.). Sur la concentrat. des réactifs, **3**, 761.

Bode (Friedr.). Plomb nécessaire pour la construction des chambres de plomb, **4**, 159. — Construct. des chambres de Pb, **4**, 156.

Boeddinghous (W.). *Voy.* Bredt (J.).

Boidin (A.). Sur la filtration des moûts de malt vert et de maïs à travers le filtre Chamberland, **4**, 341.

Bordt (F.). *Voy.* Bamberger (E.).

Bornemann (E.). Sur le dioxalate de *p*-toluidine, **3**, 546.

Bornträger (H.). Essai des alcools du commerce, **3**, 567.

Borsbach (E.). Sels doubles quinoléiques, **4**, 311. — Act. de la quinotéine sur le sulfate de cuivre, **4**, 311.

— *Voy.* Vortmann (G.).

Böttinger (C.) Sur le tannin benzoylique, **3**, 557. — Sur l'ac. dipyrogallo-propionique, **4**, 424.—Nouvelle réaction du tannin, **4**, 586. — Oxyd. de l'ac. gallique et des tannins, **4**, 587.

Bourgeois (L.). Préparat. du nitrate basique de cuivre cristallisé, **3**, 497, 500.

Bourgougnon (A.). Fabricat. industr. de $H^2O^2$, **4**, 595.

Bouveault (L.). Sur les nitriles β-acétoniques, **4**, 177. — Réact. de la phénylhydrazine avec le nitrile méthylpropionylacétique, **4**, 611. — Procédé général de synthèse des éthers β-cétoniques, **4**, 635. — Action des amines aromat. sur les nitriles β-cétoniques, **4**, 642. — Action de la phénylhydrazine sur les nitriles β-cétoniques. — Synthèses dans la série du pyrazol, **4**, 647.

Boye (P.). *Voy.* Lellmann (E.).

Boyer (E.). Sur la réduct. de $AzO^3H$ en $AzH^3$, et sur un procédé de dosage de cet acide, **4**, 458.

Brand (A.). Produits cristallins accidentels dans un four à plomb, **3**, 703.

Brandhorst (C.-H.) et Kraut (C.). Sur l'ac. phosphotungstique, **3**, 87.

Brandis (E.). Condensat. avec l'aldéhyde α-naphtylique, **3**, 640.

Brasch (R.). *Voy.* Kehrmann (F.).

Brauner (B.). Recherches expériment. sur la loi périodique. — Sur le poids atomique du tellure, **3**, 524.

Bredt (J.). Sur l'ac. acétyllévulique et sur la constitut. des ac. γ-acétoniques, **4**, 678.

Bredt (J.) et Boeddinghous (W.). — Sur la γ-valéroximidolactone, **3**, 92.

Brown (H.) et Morris (H.). Sur l'amylodextrine, **4**, 682. — Déterminat. du poids molécul. des hydrates de carbone, **4**, 731.

Bruehl (L.). Bois de teinture et leurs extraits **3**, 36.

Brühl (J.-W.). Perfectionnements apportés à un appareil pour opérer des réactions à froid et à l'abri de l'air, **4**, 484. — Sur la concentrat. des rayons solaires en vue de faciliter les réact. chim., **4**, 484.

Bruhns (W.). Synthèses minéralogiques, **3**, 362.

Brüning (G. de). Sur la méthylhydrazine, **3**, 618.

Brunn (O.). Sur les gaz arséniure et antimoniure d'hydrogène, **3**, 697.

Brunner (C.). Sur l'hydroquinone et le quinone correspondant au dicrésyle, **3**, 20.

Buchka (K.). Préparat. du métanitrotoluène, **3**, 149.

Buchka (K.) et Schachtebeck (F.). Réduct. du *m*.-nitrotoluène, **3**, 149.

Buchka (K.) et Sprague (C.). Sur la pyridine, **3**, 284. — Sur l'éther thioacétylacétique, **3**, 935. — Action de la phénylhydrazine sur l'éther thioacétylacétique, **4**, 321.

Buchner (E.). Isomère de la glyoxaline, **3**, 952. — Act. de l'éther diazo-acétique sur les éthers des ac. non saturés, **4**, 274.

Budeshteano. *Voy.* Edeleano.

Buisine (A.) et Buisine (P.). Sur la cire d'abeilles, **3**, 867. — Blanchiment de la cire d'abeilles, et composit. de la cire blanche, **4**, 465.

Buisine (P.). *Voy.* Buisine (A.).

Bulach (W.). Condensat. de l'aldéhyde paranitro-benzoïque avec la quinaldine, **3**, 298.

Bunzel (H.). Oxydat. de l'α-pipécoline, **3**, 282.

Bunzl (R.). *Voy.* Pictet (A.).

Burch (G.) et Marsh (J. E.). Sur la dissociat. des vap. d'amines, **3**, 695.

Burchard (O.). Sur l'éthylène-phénylhydrazine, **3**, 740.

Burcker (E.). Act. de l'anhydride camphorique sur la benzine, **4**, 101, 112.

Burgdorf (C.). *Voy.* Bamberger (E.).

Burgemeister (A.). Durée des chambres de plomb, **4**, 157.

Burton (W.). Recherche et dosage du pétrole dans l'essence de térébenthine, **4**, 606.

Busch (M.). *Voy.* Paal (C.).

Büttner (M.). *Voy.* Lellmann (E.).

## C

Calderon. Altérat. des bijoux en or mat due à un pénicillium, **4**, 785.

Campani (G.) et Grimaldi (S.). Présence de la vanilline dans les semences du lupinus albus, **3**, 458.

Campbelll (A.). Perfectionnement dans la fabricat. du Cl., **3**, 484.

Campbell (C.). *Voy.* Zincke (Th.).

Camps (R.). *Voy.* Baumann (E.).

Cannon (M.). Perfectionnement dans la fabric. de l'ac. acétique, **3**, 569.

Cantzler. *Voy.* Gattermann (L.).

Capelle (E.). *Voy.* Osterberger (H.).

Carnot (A.). Dosage du Mn, **3**, 594.— Séparat. et dosage pondéral du Mn et des métaux sol. en présence de $AzH^3$ et des sels ammoniacaux, **3**, 594. — Séparat. du Co et du Ni, **3**, 594.

Causse (H.). Act. du chloral sur la résorcine, **3**, 849, 861.

Cazeneuve (P.). Sur les phénols sulfoconjugués dérivés du camphre, **3**, 678; **4**, 715. — Sur les propriétés oxydantes et décolorantes des noirs, **3**, 786.

Cazeneuve (P.) et Ducher (L.). Sur les vins de raisins secs et leur richesse en Az. total., **3**, 514.

Chabrié (C.). Act. des chlorures de carbone sur les comp. maloniques sodés, **3**, 52. — Sur les fluorures de carbone, **3**, 241. — Act. du chloroforme sur le fluorure d'argent, **3**, 244. — Densités de vap. des chlorures de sélénium, **3**, 245, 677. — Act. physiolog. de l'ac. sélénieux, **3**, 246. — Dissociat. du tétrachlorure de sélénium, **4**, 178.

Chabrié (C.) et Lapicque (L.). Action physiologique de l'action sélénieux, **3**, 346.

Chapmann (A.). Dextrosate de zinc, **3**, 898.

Chapoteaut. *Voy.* Mourgues.

Chenel. Altérat. des hypochlorites sous l'act. de la lumière, **3**, 1.

Chester. *Voy.* Estcourt (C.).

Choay. *Voy.* Béhal (A.).

Chodounsky (K.). *Voy.* Rayman (B.).

Christomanos (A. C.). Nouvel appareil pour la détermination des points de fusion, **4**, 363.

Christy (S. B.). Sur les pertes dans le grillage des minerais aurifères et sur la volatil. de l'or, **3**, 319.

Ciamician (G.) et Anderlini (F.). Sur les tétrabromures de biallyle, **3**, 368.

Ciamician (G.) et Silber (P.). Dérivés de l'imide dichloromaléique, **3**, 587. — Sur l'apiol, **3**, 648.

Ciamician (G.) et Zanetti (C.-U.). Transformat. du pyrrol en tétraméthylène-diamine, **3**, 844. — Act. de l'hydroxylamine sur les pyrrols substit., **4**, 201.

Ciamician (G.) et Zatti (C.). Dérivés de l'indol, **3**, 654.

Claisen (L.). Transformat. de l'éther acétone-oxalique en ac. oxytoluylique symétr., **3**, 806. — Sur la prépar. de l'ac. cinnamique, **4**, 419.

Claisen (L.) et Meyerowitz (L.). Aldéhydes acétoniques, **3**, 885.

Clarke (J.-W.) et Schneider (E. A.). Sur la constitut. chim. du talc, **4**, 847.

Clarkson (P.). *Voy.* Mac Farlane (W.).

Claus (Ad.). Nouvelle dioxynaphtaline, **3**, 25. — Sur les acétones mixtes grasses-aromat., **4**, 577.

Claus (A.) et Davidsen (N.). Sur les ac. chloro-*p*-toluiques, **3**, 389.

Claus (A.) et Decker (H.). Sur la γ-bromoquinoléine, **3**, 226.

Claus (A.) et Dreher (Aug.). Contribut. à l'étude du *m*-crésol, **3**, 19.

Claus (A.) et Edinger (A.). Sur l'isoquinoléine, **3**, 29.

Claus (A.) et Fahrion (W.). Dérivés sulfonés du carvol et du carvacrol, **3**, 17.

Claus (A.) et Geisler (C.). Sur les di-bromoquinoléines, **4**, 301.

Claus (A.) et Kunath (H.). Sur les ac. bromotoluiques, **3**, 388.

Claus (A.) et Pollitz (G.). Sur l'α-bromoquinoléine, **4**, 307.

Claus (A.) et Posselt (M.). Sur l'ac. *o*-oxyquinoléine-*a*-sulfonique, **4**, 309. — Sur l'ac. *p*-oxyquinoléine-sulfonique, **4**, 455.

Claus (A.) et Ruppel (W.). Sur l'oxyde de di-β-naphtylène-cétone, **4**, 283.

Claus (A.) et Schmeisser (W.). Ac. sulfoniques de la γ-bromoquinoléine, **4**, 304.

Claus (A.) et Vis (G. N.). Sur les deux *m*-bromoquinoléines, **3**, 453.

— Sur l'*o*-*m*-dibromoquinoléine, **4**, 302.

Claus (A.) et Welter (Ad.). Dérivés bromés de la quinoléine, **4**, 303.

Claus (A.) et Welzel (O.). Sur les ac. sulfoniques de la propylbenzine normale, **4**, 529.

Claus (A.) et Würtz (O.). Ac. sulfoniques de l'a-bromoquinoléine, **4**, 305.

Claus (A.) et Zuschlag (G.). Sur l'ac. *p*-bromoquinoléine-*o*-sulfonique et l'a-nitro-*p*-bromoquinoléine, **4**, 306.

Cleve (P. T.).— Dérivés de la di-chloranophtaline, **4**, 428. — Sur l'ac. nitronaphtaline-sulfoné, **4**, 429. — Acide chloronaphtaline sufoné, **4**, 430.

Cloez (Ch.). Sur l'ac. oxytétrique, **3**, 497, 598. — Identité de l'ac. oxytétrique et de l'ac. mésaconique, **3**, 499, 602.

— *Voy*. Grimaux.

Cohen (J. B.). *Voy*. Ewan (T.).

— *Voy*. Ormandy (B.).

Cohn (R.). Transformat. du chlorhydrate d'éthyl-tyrosine dans l'organisme, **4**, 332. — Apparit. de la benzamide dans l'urine, après ingestion d'aldéhyde benzylique, **4**, 332.

Colmann (H. G.) et Perkin (Junior W. H.). Alcools acétopro-pylique et acétobutylique, **3**, 992.

Colson (Albert). Recherches thermochim. sur la nicotine, **3**, 2. — Applicat. de la thermochimie, **3**, 8. — Sur les lois de Berthollet, **4**, 612, 623.

Combes (A.). Réact. des diamines sur l'acétyl-acétone, **3**, 322. — De l'acétyl-acétone monochlorée, **3**, 401.

— *Voy*. Friedel (Ch.).

Combes (Ch.). Sur les sucres de caoutchoucs, **3**, 50.

— *Voy*. Friedel (Ch.).

Conrady (Eug.). *Voy*. Wallach (O.).

Cooksey (Th.). *Voy*. Zincke (Th.).

Cossa (A.). Nouvel isomère du sel vert de Magnus, **4**, 827.

Coste (J.-H.). *Voy*. Meldola (R.).

Couturier. Act. de $SO^4H^2$ sur la pinacone, **3**, 499.— Sur le β-bipropylène, **4**, 80.

Crismer (L.). Combin. de l'hydroxylamine avec les chlorures métall., **3**, 114.

Crosa (F.). *Voy*. Fileti (M.).

Culmann (C.) et Gasiorowski (K.). Act. du chlorure stanneux sur les sels de diazocarbures. — Réactions des diazo-imidocarbures, **3**, 811.

Curchod (A.). *Voy*. Lévy (S.).

Curtius (Th.). Substit. de l'oxygène acétonique par le groupe azoïque $Az^2$, **3**, 393.

Curtius (Th.) et Jay (R.) Préparat. de l'hydrazine au moyen de l'aldéhydate d'ammoniaque, **4**, 272.

D

Daimler (C). *Voy*. Fittig (R.).

Dalle (Ch.). *Voy*. Schall (C).

Darzens (G.) et Lefèvre (L.). Don à la Société d'un exemplaire des méthodes de transformation des combinaisons organiques de M. Alexeyeff, **4**, 786.

Davidson (N.). *Voy*. Claus (A.).

Deacon (H.-W.) et Hurter (F.). Perfectionnement dans la fabricat. du Cl., **3**, 480.

Decker (H.). *Voy*. Claus (A.).

Dehoff (H.). Dérivés nitrés et chlorés de la β-méthyl-δ-oxyquinazoline, **4**, 593.

Delachanal. *Voy*. Vincent (C.).

Delacre (M.). Act. des acétones sur les comp. organozinciques, **3**, 244. — Constitut. de la benzopinacoline-β, **4**, 470.

Demjanoff (N.). *Voy*. Gustavson (G.).

Demuth (R.) et Meyer (V.). Sur l'ac. carballylique isomère décrit par E. Guinochet, **3**, 723. — Moyen de déterminer la densité de vap. des corps au-dessous de leur point d'ébullit., **4**, 852. — Sur l'alcool nitroéthylique, **4**, 549.

Denigès (G.). Réact. caractér. de $H^2O^2$, **3**, 797.— Recherche simultanée des sels haloïdes, **4**, 481.

Deninger (A.). Act. de l'ac. nitreux naissant sur différentes amines et quelques comp. à fonct. phénolique, **3**, 805.

Dennstedt (M.). Sur les *c*-diméthylpyrrols, **3**, 842. — Sur les *c*-diméthylpyrrols contenus dans l'huile de Dippel, **3**, 843. — Act. de l'acétone sur le pyrrol, **4**, 778.

Dennstedt (M.). et Lehne (A.). Sur les *c*-méthylpyrrols, **3**, 841.

Deutecom (B.). et Rothe (F.). Essais industr. du procédé Miller et Opl pour l'extract. du S. des charrées, **3**, 668.

Dieff (W.). Oxyd. de l'ac. ricinoléique, **3**, 904.

Dietzel (Ad.). Acétylacétate d'éthyle et ac. pyrotartrique, **3**, 100.

Ditte (A.). Act. de $SO^4H^2$ sur Al. — Act. de $AzO^3H$ sur Al, **4**, 880.

Dittrich (M.). *Voy*. Auwers (K.).

Dixon (A. E.). Sur les thiocarbimides, **3**, 912.

Dœbner (O.). Combin. du chlorure de benzényle avec les phénols, **4**, 860.

— Chlorure de benzényle et naphtols, **4**, 580.
Dœbner (O.). et Fœrster (A.). Pyrogallobenzéine, **4**, 581.
Dœbner (O.). et Kuntze (P.). Sur la diphénylpyridine, **3**, 944.
Dœbner (O.). et Peters (J.). Sur les ac. carbonés des α et β-phénylènepyridinecétone, obtenus par l'oxydation de naphtoquinoléines, **4**, 442.
Donath (E.). Réact. générale pour la recherche de l'Az. dans les subst. organ., **4**, 606.
Donath (E.). et Müller (F.). Préparat. des hyposulfites, **3**, 671.
Donner (A.). *Voy.* Lellmann (E.).
Döring (E.). Fabricat. des tissus imperméables, **3**, 47.
Doumer (E.). Pouvoirs réfringents molécul. des sels, **3**, 162, 200.
Dralle (C.). *Voy.* Schall (C.).
Drechsel (E.). Produits de dédoublement de la caséine, **3**, 468.
Dreher (Aug.). *Voy.* Claus (A.).
Dressel (Osc.). Ether dicarboxyglutarique, **4**, 555.
— *Voy.* Guthzeit (M.).
Drory (W. L.). Sels et dérivés des ac. truxilliques, **3**, 817.
Drouin (René). Sur l'hémato-alcalimétrie, **4**, 612.
Dubois (Herm.). Caprolactone, **4**, 507.
— *Voy.* Fittig. (R.).
Dubourg (E.). *Voy.* Gayon (U.).
Ducher (L.). *Voy.* Cazeneuve (P.).
Duckinfield. *Voy.* Estcourt (C.).
Duisberg (C.). *Voy.* Griess (P.).
Dull (G.). *Voy.* Kiliani (H.).
Dunstan (W.-R.) et Dymond (T.-S.). Condit. sous lesquelles l'éther engendre $H^2O^2$, **4**, 653.
Dürkopf (E.) et Göttsch (H.). Dérivés pyridiques obtenus avec l'aldéhyde propionique et l'aldéhyde propionique-ammoniaque, **4**, 294, 436. — Nouvelle lutidine, **4**, 437.
Duvillier (E.). Act. de l'iodure d'éthyle sur quelques ac. amidés, **3**, 503. — Act. de la triméthylamine sur l'éther bromo-isovalérique, **3**, 507.
Dymond (T. S.). *Voy.* Dunstan (W. R.).

E

Ebel (F.). Sur les antimoniates, **3**, 346.
Eckenroth (H.) et Rückel (J.). Carbonate de phényle, **4**, 415.
Eckhart (F.). Sur l'ac. métaquinaldine-acrylique et l'aldéhyde métaquinaldique, **3**, 296.
Edeleano (L.). et Budishteano. Act. des chlorures d'ac. sur les aldéhydes, **3**, 163. — Méthode pour la prépar. des ac. non saturés de la série arom., **3**, 191.
Edinger (A.). Pyridine et ses relations avec la quinoléine, l'isoquinoléine et les alcaloïdes, **4**, 592.
— *Voy.* Claus (A.).
Effront (Dr J.). Act. des ac. minéraux sur le ferment lactique et le ferment butyrique, **4**, 337. — Act. de HFl. sur la diastase, **4**, 627.
Ehrhardt (R.). *Voy.* Gattermann (L.).
Ehrlich (E.). Oxyd. du β-naphtol, **3**, 26. — Oxyd. de l'ac. *o*-cinnamylique, **4**, 128.
Ehrmann. Sur les mat. color., **3**, 676.
Eichengrün (A.). et Einhond (A.). Sur la paraméthoxydioxydihydroquinoléine et sur un nouveau cas d'isomérie stéréochimique, **4**, 766.
Einhorn (A.). Sur les alcaloïdes qui accompagnent la cocaïne, **3**, 310. — Transformat. de l'anhydro-ecgonine en pyridine, **3**, 312. — Sur l'ecgonine et l'anhydro-ecgonine, **3**, 314. — Synthèses d'ac.-alcools de la série pyridique, **4**, 201. — Relations entre la cocaïne et l'atropine, **4**. 781.
— *Voy.* Eichengrün.
Einhorn (A.) et Gehrenbeck (Cl.). Dérivés de l'aldéhyde *p*.-nitrocinnamique, **3**, 749. — Act. de l'aldéhyde *o*-nitrocinnamique sur l'ac. malonique, **3**, 750.
Einhorn (A.). et Marquardt (A.). Sur la cocaïne droite, **4**, 453.
Ekbom (A.). Act. de IH sur l'amide nitronaphtaline-sulfonée, **4**, 753.
Ekbom (A.) et Mauzelius (R.). Monofluoronaphtalines, **3**, 636.
Elbs (K.). Sur les homologues de l'anthracène et de l'anthraquinone, **4**, 285, 532.
Elbs (K.) et Förster (H.). Diphényltrichloréthane, **3**, 24.
Elbs (K.) et Hoermann (O.). Sur le diphénoltrichloréthane et le *p*-dioxystilbène, **3**, 435.
Emery (W.-O.). *Voy.* Anschütz (R.).
Emich (F.). Sur les amides de l'ac. carbonique, **3**, 533.
Engel (R.). Relat. entre la précipitat. des chlorures et les abaissements molécul. de leur point de congélat. **3**, 49. — Sur le divinyle, **3**, 50. — Préparat. du glyoxal, **3**, 53. — Oxyd. de l'ac. phosphoreux par l'hydrure de palladium, **3**, 499.
— *Voy.* Berthelot (M.).
Enke (E.). Ethers quartényliques oxy-alcoylés, **4**, 554.
Enoch (Ch.). *Voy.* Tafel (J.).
Erdmann (H.). Sur l'ac. benzylidènelévulique, **4**. 124. — Sur la phénylangélicolactone, **4**, 127.
Erlenmeyer (E. junior). Action de

$AzH^3$ et des bases organ. sur le phénoxyacrylate de sodium, 3, 268. — Synthèse de l'ac. phénylpyruvique, 4, 531.

Ernst (H.-W.). *Voy.* Goldschmidt (H.).

Errera (G.). Sur les ac. cymène-sulfoniques nitrés, 3, 394.

Erwig (E.) et Kœnigs (W.). Sur le pentacétyldextrose, 3, 12. — Dérivés acétylés de l'ac. quinique, 3, 24. — Sur le galactose et le dextrose pentacétylés, 4, 517. — Sur le pentacétyllévulose, 4, 518.

Eschellmann (G.). Résumé des procédés d'extract. du Cl ou de HCl du chlorure de magnésium, 3, 472.

Eschweiler (W.). Dosage de l'aldéhyde formique au moyen de $AzH^3$, 4, 462.

Esop (J.-V.). Extract. des sulfocyanures et des ferrocyanures des résidus provenant de l'épuration du gaz d'éclairage, 3, 572.

Estcourt (C.), Veevers (H.), Duckinfield, Chester et Schwab (M.). Epurat. du gaz d'éclairage, 3, 577.

Etti (C.). Contrib. à la chimie des ac. tanniques, 4, 76.

Evans (N.-P.) *Voy.* Anschütz. (R.).

Ewan (T.). et Cohen (J.-B.). Produits d'oxydat. de l'acénaphtène, 3, 919.

Eykmann (J. F.). Appareil pour la mesure des densités de vap., 3, 343. — Sur l'huile éthérée des feuilles de bétel, 3, 650. — Sur la transformat. des dérivés de l'allylbenzine en ceux de la propénylbenzine, leur dispersion, leur réfraction, 4, 416.

Eynern (Fritz von). Ether acétylacétique et ac. succinique, 3, 99.

F

Fahlberg (C.) et Barge (R.). Dérivés de l'ac. *o*-sulfobenzoïque, 3, 207.

Fahrig (E.) et Billing (H.). Appareil pour la product. de l'ozone, 4, 596.

Fahrion (W.). *Voy.* Claus (A.).

Fehrlin (H.-C.). Isomérie chez l'hydrazone de l'ac. orthonitrophénylglyoxylique, 4, 774.

Feist (F.). Sur l'ac. déhydracétique, 3, 657.

Feist (P.). Sels de Ba. et de Ca. des ac. uvique, carbuvique et éthylcarbuvique, 3, 100.

Feit (W.). Bromure double de potassium et de magnésium, 3, 88.

Feldmann (M.). *Voy.* Mélikoff (P.). — *Voy.* Zélinsky (N.).

Fernbach (A.). Nouvel appareil pour la fabricat. de la levure pure, 4, 103, 113.

Ferreira da Silva (A. J.). Réact. caractér. de la cocaïne, 4, 471.

Fert (J.). *Voy.* Pictet (Amé).

Fileti (M.) et Crosa (F.). Sur les cymènes nitrobromés et nitrochlorés, 3, 395. — Oxyd. des dériv. chlorés et bromés du cymène, du thymol et du camphre, 3, 397.

Fiquet. Act. du perchlorure de phosphore sur l'ac. cyanacétique, 4, 102.

Firbas (R.). Sur les bases contenues dans les germes de solanum tuberosum, 3, 956.

Fischer (E.). Combinaisons de la phénylhydrazine avec les sucres, 3, 135. — Sur la trinitrohydrazobenzine, 3, 628. — Réduct. d'ac. du groupe des sucres, 3, 888. — Synthèse du mannose et du lévulose, 3, 891. — Synthèse du dextrose, 3, 897.

Fischer (E.) et Ach (Fr.). Sur les phénylhydrazones, 3, 624.

Fischer (E.) et Hirschberger (J.). Sur le mannose, 3, 145, 714, 889.

Fischer (E.) et Laycock (W. J.). Sur la métacétone, 3, 139.

Fischer (E.) et Meyer (J.). Oxydat. du lactose, 3, 144. — Oxydat. du maltose, 4, 520.

Fischer (E.) et Passmore (F.). Product. d'acrose avec l'aldéhyde formique, 3, 143.

Fischer (E.) et Tafel (J.). Recherches synthétiques dans la série des sucres, 3, 138. — Oxydat. de la glycérine, 3, 141.

Fischer (O.) et Hepp (E.). Sur les bases nitrosées : β-nitrosodiphénylem-phénylènediamine, 4, 191. — Oxyd. de l'orthophénylène-diamine, 4, 320, 434. — Sur les indulines, 4, 426, 588.

Fittig (Rod). Condensation des éthers des ac. β-acétoniques avec les ac. bibasiques, 3, 98. — Synthèse des ac. lactoniques par condensat. des aldéhydes avec les ac. bibasiques. — Distillation sèche des ac. lactoniques, 4, 37. — Recherches sur les lactones, les ac. lactoniques et les ac. non saturés, 4, 499. — Act. du Na et de l'éthylate de sodium sur les éthers lactoniques et les lactones, 4, 499.

Fittig (Rod), Daimler (C.) et Keller (H.). Sur l'ac. diacétyldicarbonique et sur le diacétyle, 3. 93.

Fittig (R.) et Lévy (Sig.). Terpénylate d'éthyle, 4, 505.

Fittig (R.), Rasch (A.), Dubois (H.) et Morris (L. J.). Act. de $AzH^3$ sur les lactones, 4, 507.

Fleissner (F.). *Voy.* Lippmann (E.).

Flimm (W.). Synthèse de l'indigo au moyen de la bromacétanilide, **4**, 130.

Fock (A.). Sur les azotites, **3**, 360.

Fock (A.) et Klüss (K.). Sur les hyposulfites, **3**, 347, 802; **4**, 381, 844. — Sur le tétrathionate et le pentathionate de potassium, **4**, 656.

Fœrster (A.). *Voy.* Dœbner (O.).

Fogh (J.). Sur l'hyposulfite de plomb. — Sur les hyposulfites de plomb et de sodium, **4**, 382. — Act. de l'hyposulfite de sodium sur les sels d'Ag., **4**, 847.

— *Voy.* Berthelot (M.).

Forcrand (de). Sur l'érythrate de sodium, **4**, 490. — Act. de l'érythrite sur les alcoolates alcal., **4**, 491.

Formanek (J.). Sur le chromate d'uranyle, **4**, 670

Förster (H.). *Voy.* Elbs (K.).

Forte (O.). Sur l'ac. naphtylamidoacétique, **3**, 441.

Fowler (G.-J.) et Grant (J.). Influence de différents oxydes sur la décomposit. du $ClO^4K$, **4**, 363.

Frankel (L.). *Voy.* Smith (E.).

Freer (P.). *Voy.* Michael (A.).

Frémont. Act. de $AzO^3H$ fumant sur la triphénylbenzine, **4**, 609.

Freund (M.). Transformat. de la trinitrohydrazobenzine en mononitrosodinitrosazobenzine, **3**, 380. — Sur l'hydrastine, **3**, 758, 760.

Friedel (C.). Notice sur la vie et les travaux de R.-D. Silva, **3**. — Sur l'ac. camphorique, **3**, 849. — Don à la Société de la part de la famille de M. de Chancourtois d'une brochure de ce savant sur la classification périodique des éléments, **3**, 849. — Intérêt qui s'attache à l'étude des comp. tels que l'atacamite, **4**, 100. — Sur l'isomérie des hexachlorures de benzine, **4**, 103. — Sur la formule de la benzine, **4**, 786.

Friedel (C.) et Combes (Ch.). Electrolyse de l'ac. tartrique, **3**, 52.

Friedel (C.), Combes (A) et Combes (Ch.). Electrolyse de l'ac. tartrique, **3**, 770.

Friedel (C.) et Friedel (Georges). Act. des alcalis et des silicates alcalins sur le mica, **3**, 657. — Act. de la chaux sur le mica en présence de l'eau, **3**, 850.

Friedel (Georges). *Voy.* Friedel (C.).

Friedheim (C.). Séparat. des ac. vanadique et tungstique, **4**, 459.

Friedreich (A.). *Voy.* Smolka (A.).

Fromm (E.). Sur les disulfones et les trisulfones, **3**, 728.

Frost (H. V.). Condensat. du cyanure de benzyle et de ses dérivés substit. avec les aldéhydes et le nitrite d'amyle, **3**, 111.

G

Gabriel (S.). Sur la brométhylamine, **3**, 102, 809. — Transformat. des allylurées en bases isomériques, **3**, 530. — Sur les bases éthyléniques, **3**, 809. — Sur l'ac. γ-amidobutyrique, **3**, 887.

Gabriel (S.) et Heymann (P.). Prépar. des anhydrobases, des amidomercaptans de la série grasse, **3**, 883.

Gabriel (S.) et Kroseberg (K.). Préparat. du glycocolle, **3**, 719.

Gabriel (S.) et Lauer (W.-E.). Sur la propylamine, **3**, 881.

Galewsky (P.). Act. de $AzH^3$ sur les produits de substit. di- et trihalogénés des hydrocarbures, **4**, 495.

Gamble (D.). Fabricat. du $Cl$ et de $HCl$ au moyen du chlorure de magnésium. **3**, 479.

Garros. Nouvelle trompe. — Nouveau bec de gaz, **4**, 613.

Garzarolli; — Thurnlackh (K.). Sur la strychnine, **3**, 30.

Gattermann (L.), Ehrhardt (R.) et Maisch (H.). Synthèse de MM. Friedel et Crafts appliquée aux éthers des phénols, **4**, 741.

Gattermann (L.) et Haussknecht (W.). Sur le phosphure d'hydrogène spontanément inflammable, **4**, 365.

Gattermann (L.), Haussknecht (W.), Cantzler et le Dr Erhardt. Sur les combin. diazoïques, **4**, 747.

Gattermann (L.) et Rossolymo (A.). Modificat. au procédé de synthèse par le chlorure d'urée, **4**, 745.

Gautier (A.). Sur les mat. albuminoïdes, **4**, 177.

Gayon (U.) et Dubourg (E.). Fermentat. alcoolique du sucre interverti, **4**, 512.

Gaziorowski (K.). *Voy.* Culmann (C.).

Gebek (Léop.). Dérivés azoïques de l'ac. salicylique, **3**, 154.

Gehrenbeck (Cl.). Dosage simultané de l'H et de l'Az dans les subst. organ., **3**, 466.

— *Voy.* Einhorn (A.).

Geisenheimer (G.). Prépar. du bioxyde d'iridium, **4**, 390. — Chlorures doubles d'iridium et de phosphore, **4**, 391.

Geisler (C.). *Voy.* Claus (A.).

Genvresse. Sur l'éther carbacétique, **3**, 593. — Act. des aldéhydes sur l'acétylacétone, **3**, 674; **4**, 610.

Georgesco. Action de $SO^4H^2$ sur le phénol tribromé, **3**, 164, 193.

Gerdeissen. Sur la méta-amidoquinaldine, **3**, 287.

Gibson (H.) et Kahnweiler (C.). Dériv. de l'ac. furfuracrylique, **4**, 736.

Giesel (P.). *Voy.* Liebermann (C.).

Gildemeister (E.). *Voy.* Bertram (J.).

Gilloteaux (Fl.). Utilisat. des solut. de chlorhydrate d'ammoniaque provenant des fabriques de soude à l'ammoniaque, **3**, 481.

Ginsberg (J.). Sur l'apiol, **4**, 128.

Gladstone (J.-H.) et Hibbert (W.). Sur le poids atomique du Zn, **3**, 524.

Gläser (M.) et Morawski (Th.). Act. du peroxyde de plomb sur quelques subst. organ. en solut. alcaline, **3**, 805.

Glatzel (E.). Prépar. du Mn métallique, **3**, 349. — Prépar. du bisulfure de fer cristallisé, **3**, 801.

Gleditsch (A.) et Mœller (H.). Sur les acides toluriques isomériques. — Transformat. du métaxylène dans l'économie, **3**, 227.

Glücksmann (C.). Oxyd. des acétones, **3**, 886.

Godchaux (E.). *Voy.* Michaelis (A.).

Goldschmidt (H.). Sur les oximes, **4**, 219, 867.

Goldschmidt (H.) et Badl (V.). Sur les corps bisdiazoamidés, **3**, 211.

Goldschmidt (H.) et Ernst (H. W.). Sur l'*o*-anisamine et la salicylamine, **4**, 859.

Goldschmiedt (G.). Act. de KOH sur les dériv. alcoylhalogénés de la papavérine, **4**, 326.

Goldschmiedt (G.) et Strache (H.). Sur les ac. *o*-dicarbonés de la pyridine, **3**, 452. Sur les ac. papavérique et pyropapavérique, **4**, 327.

Gorboff (A.) et Kessler (A.). Act. de l'iodoforme, de l'iodure de méthylène et de l'iode sur l'isobutylate de sodium, **4**, 546.

Gore (G.). Recherches de traces d'impuretés dans Hg, **3**, 765.

Gorgev (A.). Analyses de psilomélanes et de wads, **3**, 243. — Oxydes de manganèse naturels, **3**, 248. — Act. de $H^2O^2$ sur les comp. oxygénés du Mn, **3**, 401, 606, 771. — Dosage du Mn, **3**, 674. — Act. de $H^2O^2$ sur les acides du Mn et sur les permanganates, **3**, 677. — Act. de $H^2O^2$ sur le protoxyde de manganèse hydraté, **3**, 781. — Sur les oxydes de manganèse, **3**, 860. — Oxydes de manganèse obtenus par la voie humide **4**, 16. — Sur les peroxydes d'hydrogène, de baryum, de manganèse, d'argent, de cobalt et de plomb, **4**, 101.

Göttig (C.). Sur une comb. du chlorure de calcium avec l'alcool propylique normal, **3**, 803. — Cristallis. de la soude caustique au sein de l'alcool isobutylique, **4**, 824.

Göttsch (H.). *Voy.* Dürkopf (E.).

Graebe (C.). Sur le groupe de l'euxanthone, **4**, 196.

Gramont (A. de). Product. artific. de la boracite par voie humide, **4**, 383.

Grant (J.). *Voy.* Fowler (G. J.).

Green (A.-G.). Fabricat. de la primuline, **3**, 43.

Greene (W.) Anhydride acétométanitrobenzoïque, **3**, 813.

— *Voy.* Hooker (S. C.)

Greenwood (J.). Perfectionnement dans la fabricat. du Cl, **3**, 484.

Griess (P.) et Duisberg (C.). Sur les ac. sulfonés de la benzidine-sulfone, **3**, 561.

Griffiths (B.). Sur une ptomaïne extraite de l'urine dans un cas de maladie infectieuse, **4**, 333.

Grimaldi (S.). *Voy.* Campani (G.).

Grimaux (E.). Sur l'homofluorescéine, **3**, 850. — Correspondance, **4**, 102.

Grimaux (E.) et Cloez (Ch.). Dérivés de l'érythrite, **3**, 321, 416.

Grœger (M.). Sur l'ac. dioxystéarique, **3**, 724.

Grœnewold (E.). Sur l'aloïne provenant des aloès des Barbades, de Curaçao et de Natal, **4**, 454.

Grosjean (L.). Sur l'α-dithionaphtol, **4**, 871.

Groos (A.). Combin. de la pyridine avec les sels de Hg, **4**, 292.

Grossmann (G.). Réduct. de l'amarine, **3**, 813.

Grünhagen (H.). Act. du chlorure de méthylène sur la para et l'*o*-toluidine, **4**, 584.

Grünwald (A.). Analyse spectr. du Cd, **3**, 463.

Grüssner (A.). *Voy.* Hazura (K.).

Grüssner (A.) et Hazura (K.). Oxyd. des ac. gras, non saturés, **3**, 134.

Guénez (E.). Dosage volumétr. du tannin, **4**, 464.

Guénez et Meslans. Act. du fluorure d'argent sur le chloral, **3**, 244.

Günther (E.). Oximes du benzile et de la désoxy-benzoïne, **3**, 917.

Günther (H. K.). Dériv. du chlorure de *p*-cyanobenzyle, **4**, 420.

Gustavson (G.) et Demjanoff (N.). Sur les bromures de pentaméthylène et de tétraméthylène, **3**, 377.

Guthzeit (M.). et Dressel (O.). Sur l'éther éthoxyl-α-pyrone-dicarbonique, **3**, 218.

Guye (Ph.-A.). Relat. entre le poids mol. d'un corps, son coeffic. critique et son pouvoir réfringent spécif., **3**, 51. — Evaluat. du poids molécul. des corps liquides, **3**, 52. — Pouvoir rotatoire des composés du C., 3, 595. — Sur la cyclamine, 3, 676. — Dériv. de l'alcool amylique actif, 3, 850. — Traitement du fluorène par IH et le phosphore, 4, 104. — A propos de la températ. critique, 4, 262. — Sur les hydrures de fluorène, 4, 266. — Sur le méthylpropylcarbinol, 4, 786.

H

Haas (H.). *Voy*. Hilger (A.).
Haase (E.). *Voy*. Staedel (W.).
Haber (F.). *Voy*. Liebermann (C.).
Hafner (A.). Dériv. du chlorure de *p*-nitrobenzyle, 4, 81.
Hagelberg (L.), Comp. sulfocyaniques et séléniocyaniques, 4, 392.
Halifax. *Voy*. Sutcliffe (E.).
Hambly (F.-J.)' *Voy*. Thorpe (T.-E.).
Hand (A.). Sur quelques cas de métamérie dans les dériv. de la benzine, 4, 732.
Hanriot (M.). Dosage du Cl actif dans les hypochlorites, 3, 1. — Préparat. du stilbène, 4, 2.
Hansen (A. de). *Voy*. Krafft (F.).
Hantzsch (A.). Thiazols alcoylés dérivés des thiamides, 3, 432. — Transformat. de dérivés du pentaméthylène en ceux de la benzine, de la pyridine et du thiophène, 3, 540. — Produits de décomposition de l'acide chloranilique, 3, 547. — Sur la soi-disant cyanacétone, 4, 734. — Sur les diazothiazols, 4, 772. — Nouveau procédé de synthèse de dériv. du pyrrol, 4, 779.
Harden (Arth.). Sur la β-nitroso-α-naphtylamine, 4, 191.
Harnack (E.). Prépar. et propriétés de l'albumine exempte de cendres, 4, 92. — Teneur en S de l'albumine exempte de cendres 4, 380.
Hartmann (A.). Action du phosgène sur les orthodiamines, 4, 816.
Hartog (P.-J.). Sur les sulfites, 3, 347.
Hasenclever (R.). Extract. du S des charrées, 3, 660.
Haslam (Ar. R.). *Voy*. Anschütz (R.).
Hauff (Fréd.). Dériv. de la β-naphtylhydrazine, 3, 622.
Hausdörfer (A.). Sur la diphényl-αγ-diacipipérazine et la diphényl-αδ-diacipipérazine, 3, 837.
— *Voy*. Bischoff (C. A.).
Hausknecht (G.). Dériv. des ac. phénylacétique et phénylglyoxylique, 3, 750.
— *Voy*. Gattermann (L.).
Haussmann (J.). Act. du chlorure de benzyle *o*-cyané sur l'éther sodomalonique. Format. d'hydrindone, 3, 655. — Nitrobenzile et ses dioximes isomères, 4, 130.
Hausser (J.). Act. de l'ac. *o*-sulfoconjugué du p. nitrotoluène et de l'ac. nitrobenzine-sulfonique sur les sulfates, 3, 770. — Sur l'ac. paranitro-orthotoluènesulfonique, 3, 797.
Hawliczek (T.-L.). Purificat. des soudes Leblanc et séparat. sous forme d'amon., des cyanures qu'elles renferment, 3, 485.
Hazura (K.). Acides oléiques siccatifs, 3, 135.
Hazura (K.) et Grüssner (A.). Sur l'huile d'olives, 3, 15. — Sur les huiles non siccatives, 3, 320.
— *Voy*. Grüssner (A.).
— *Voy*. Benedikt (R.).
Hebenstreit (P.). Sulfone-cyanamides, 4, 400.
Hecht (O.). Sur les cyanosulfo-urées dialcoylés, 4, 759.
Heffter (A.). Sur l'ac. gluconique, 3, 707. — Act. du glucose sur le chloral, 3, 708.
Heinichen (O.). Sur l'ac. dibromosulfanilique, 3, 748.
Hell (C.) et Rothberg (M.). Nouveau mode de format. de l'ac. diméthylsuccinique dissymétr., 4, 406.
Hell (C.) et Twerdomedoff (S.). Sur l'huile grasse de cyperus esculentus, 4, 456. — Dérivés de l'ac. myristique, 4, 493.
Helwig (H.). *Voy*. Bamberger (E.).
Hempel (A). Ortho-nitro-éthylaniline, 3, 16. — Sur les alcoyl-*o*-phenylènediamines, 4, 573.
Hempel (W.). Appareil à évaporation, 3, 70. — Dosage du Ph. dans les phosphures d'étain, 3, 159. — Obtention par électrolyse du carbonate de sodium cristall. et du Cl. en partant du sel marin, 3, 316. — Combust. sous fortes pressions, 4, 819.
Hendrixon (W.). Ac. dioxymaléique, 4, 736.
— *Voy*. Hill (H. B.).
Henry (L.) Sur le nitrile glycolique et la synthèse directe de l'ac. glycolique, 4, 402.
Hentschel (W.). Azotomètre, 4, 853.
Hepp (Ed.). *Voy*. Fischer (O.).
Hermann (B.). *Voy*. Willgerodt (C).
Herstein (B.). Sur les pipéridides truxilliques et les ac. truxilpipéridiques, 3, 817.
Herzig (J.). Quercétine, 4, 129.
— *Voy*. Barth (L.).
Herzig (J.) et Zeisel (S.). Sur les changements des liaisons dans les phénols, 3, 484, 4, 67. — Act. de

potasse sur les di- et tri-oxybenzines, 3, 434.

Heucke (C.). Amidodiphénylamine, 4, 190.

Heycok (C. T.) et Neville (F. H.). Sur l'abaissement du point de solidificat. du Na causée par l'addition d'autres métaux, 3, 692. — Poids molécul. des mélanges en solut., 4, 485.

Heymann (P.). *Voy.* Gabriel (S.).

Hibbert (W.). *Voy.* Gladstone (J.-H.).

Hilger (A.) et Haas (H.). Séparat. et dosage de Sn et de Ti avec applicat. spéciale à l'analyse des silicates, 4, 460.

Hill (H. B.) et Hendrixon (W.-S). Constitut. de l'ac. méthylpyromucique, 4, 200.

Hillringhaus (A.). Dériv. de la β-naphtylhydrazine, 3, 640.

Hinsberg (O.). — Sur les piasélénols et les piazthiols, 3, 448.

Hinsberg (O.) et Udransky (L. d'). Combin. benzoyliques, 4, 87.

Hirschberger (J.). *Voy.* Fischer (E.).

Hirschfeld (E.). Mat. color. noire de la choroïde 3, 239.

Hirschl (J.-A.). Sur la valeur de la recherche du sucre au moyen de la phénylhydrazine, 4, 607.

Hitzemann (C.) et Tollens (B.). Sur l'iodure d'hexyle dérivé de la sorbite, 3, 707.

Hœrmann (A.). *Voy.* Paal (C.).

Hœrmann (O.). *Voy.* Elbs (K.).

Hoffmann (C.). Acides hydroxamiques de la série grasse, 4, 35.

Hoffmann (J.). Dériv. alcoylés du méthyluracile, 3, 704.

Hofmann (G.). Comp. sélénocyaniques et sélénazols, 3, 263.

Hofmeister (F.). Prépar. de l'albumine d'œuf cristallisée et sur la cristallisabilité des subst. colloïdes, 4, 329.

Högland (A.). *Voy.* Pettersson (O.).

Holtzapfel (W.). *Voy.* Leuckart (R.).

Holtzwart (R.). Polymérisat. des nitriles. — Cyanure de méthyle dimoléculaire, 3, 128.

Hooker (S. C.) et Greene (W. H.). Sur l'ac. lapachique, 3, 657, 4, 282.

Hopkins (W. B.). *Voy.* Bailey (G. H.).

Hoppe-Seyler (F.). O rendu actif par H, 3, 71.

Horbaczewski (J.). Format. de l'ac. urique chez les mammifères, 4, 334.

Horsin-Déon (P.). Appareils pour le contrôle du travail en sucrerie, 4, 1, 108.

Hotter (E.). Sur la triamide aconitique, 3, 148.

Hugounenq (L.). Sur les anisols chloronitrés, 3, 518. — Tétrachlorophénol, 4, 8.

Hundt (C.), *Voy.* Ladenburg (A.).

Hurter (F.) *Voy.* Deacon (H. W.).

## I

Ilosvay de N. Ilosva (L.). Peut-il se former de l'ozone en abaissant la température de la flamme? 4, 707. — Détermin. du S non combiné avec H dans le gaz d'éclairage, 4, 714.

Immerheiser (C.). — Sur l'ac. β-phénylpyridinecarbonique monosulfoné et sur l'ac. β-pyridine-phénylènecétonesulfonique, 3, 284.

Ince (W.-H.). Dériv. phénylés de l'indol, 3, 944.

Istrati. De la quinone perchlorée. — Notes provenant du laboratoire de Bucharest, 3, 163. — Act. de $AzO^3H$ fum. sur le benzène hexachloré, 3, 184. — Transformat. de la benzine paradichlorée en son isomère méta, 3, 186.

## J

Jackson (C.-L.) et Bancroft (W.-D.). Sur la tétrabromodinitrobenzine, 3, 752.

Jackson (C.-L.) et Moore (G.-D.). Ether bromodinitrophényl-acétylacétique, 3, 210. — Action de l'éther sodium-malonique sur le tribromotrinitrobenzine, 4, 276.

Jacobsen (O.). Transposit. molécul. produite par $SO^4H^2$ sur le bromopseudocumène symétr., 3, 915.

Jacobson (H.). Sur quelques graisses végétales, 3, 236.

Jacobson (P.) et Schenke (V.). Act. du sulfure de carbone sur quelques composés azoïques et sur quelques hydrazones, 3, 818.

Jacquemin (E.). Analyse d'un minerai argentico-cuprique, 4, 255.

Jacquemin (G.). Act. de différentes levures de vin sur le moût d'orge additionné d'ac. tartrique, 4, 3. — Influence des différ. levures de fruits sur le bouquet des boissons fermentées, et de la production d'un cidre d'orge, 4, 3. — Prépar. de certains éthers au moyen de la fermentat., 4, 256.

Jaehne (O.). Sur les éthers phosphoreux, 4, 545.

Jaffé (M.). Sur la présence de l'uréthane dans l'extrait alcoolique de l'urine normale, **4**, 607.

Jäger (E.) et Krüss (G.). Sur le Cr., **3**, 75.

Jahn (K.). Format. synthétique d'aldéhyde formique, **3**, 706.

Jahoda (R.). Sur le sulfure o-nitrobenzylique, **4**, 280.

Jaksbca (R. V.). Dosage de HCl libre dans le suc gastrique, **4**, 91.

Jannasch (H.). Fabric. du carbonate de potassium au moyen de la kaïnite, **4**, 170.

Jannasch (P.). Attaque des sulfures, tels que la bournonite, l'argyrhose, etc. dans un courant d'air chargé de Br., **3**, 764. — Analyse des pyrites, **3**, 764. — Attaque de la pyrite dans un courant d'O., **3**, 764.

Jannasch (P.) et Richards (Th. W.). Dosage de $SO^4H^2$ en présence de Fe, **3**, 158.

Janovsky (J.-V.). Sur les azo- et les azoxy-toluènes, **4**, 60.

Janssen (H.). Sur la substituabilité méthylénique dans le cyanure de benzyle. **3**, 108.
— *Voy.* Leuckart (R.).

Japp (F.-R.) et Klingemann (F.). Sur l'α-β-dibenzoylstyrol et la constitut. du lépidène de Zinin., **3**, 648.

Jaquet (A.). Sur la mat. color. du sang, **4**, 332.

Jay (R.). *Voy.* Curtius (Th.).

Jean (Ferdinand). Dosage d'un mélange de paraffine, d'ac. stéarique et de cire, **4**, 787. — Dosage des ac. minéraux dans le vin, **4**, 787.

Jean (Ferdinand) et Amagat (E. H.). Oléoréfractomètre, **3**, 499; **4**, 2. — Application de l'oléoréfractomètre à la recherche des falsifications, **4**, 105.

Johanny (G.) et Zeisel (S.). Sur la colchicine, **3**, 459.

Johnson (A.). Dosage calorimétrique des nitrates dans l'eau potable, **3**, 763.

Jolles (O.). Sur l'α- et le β-naphtylglycocolle, **3**, 642.

Joly (A.). Poids atomique du ruthénium, **3**, 345.

Joukowsky (S.). Act. de l'iodure d'éthyle et du zinc sur le malonate d'éthyle, **3**, 376.

Joulie. Expériences sur la format. et la conservat. du fumier, **4**, 1.

Judd (J.-W.). Les recherches pétrographiques démontrent que les grandes pressions permettent d'effectuer certaines transformat. chimiques, **4**, 486.

K

Kahnweiller (C.). *Voy.* Gibson (H.).

Kaiser (Jos.). Dérivés du diphényle, **4**, 585.

Kassner (G.). Préparat. de l'O, **3**, 659; **4**, 596. — Prépar. du ferricyanure de potassium, **4**, 597. — Analyse volumétrique du ferricyanure de potassium, **4**, 598. — Trois nouveaux comp. du Pb, **4**, 849.

Kast (A.). *Voy.* Baumann (E.).

Kegel (O.). *Voy.* Zincke (Th.).

Kehrmann (Fr.). Act. des alcalis et de $AzH^3$ sur les quinones halogénées, **3**, 20; **4**, 69. — Sur les ac. iodophénolsulfoniques et les iodoquinones, **3**, 382, 807. — Oxydat. des orthodiamines, **3**, 559. — Dériv. de la dinitrorésorcine, **4**, 73. — Sur les quinone-imides et les amidoquinones, **4**, 421.

Kehrmann (F.) et Brasch (R.). Sur l'ac. tolunitranilique et les dérivés nitrés de l'hydrotoluquinone, **3**, 381.

Kehrmann (F.) et Tiesler (W.). Dérivés de la m.-dichloroquinone, **4**, 70. — Act. du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les *p.*-dioxy-*p.*-quinones, **4**, 281.

Kehrmann (F.) et Weichardt (O.). Dérivés de l'ac. nitronaphtalique, **3**, 827.

Keiser (E.). Synthèse de l'ac. fumarique, **4**, 735.

Keller (H. F.). Sur le tétrabromobiacétyle symétr., **4**, 272.
— *Voy.* Fittig (R.).

Kempf (Ch.). Act. de la benzylamine sur le chlorure de méthylène, **4**, 576.

Kerry (R.). Décomposit. de l'albumine par le bacille de l'œdème malin, **4**, 330.

Kerstein (W.). *Voy.* Schmidt (E.).

Kertesz (A.). Sur la cuve à indigo-indophénol, **3**, 583.

Kessler (A.). *Voy.* Gorboff (A.).

Keutgen (C.-H.). Act. du S sur la glycérine, **4**, 271.

Kiliani (H.). Oxyd. de l'ac. galactosecarbonique, **3**, 716. — Nouveaux faits relatifs à l'ac. métasaccharique, **3**, 718. — Sur un nouveau corps analogue à l'ac. glycuronique, l'ac. aldéhydogalactonique, **4**, 521.

Kiliani (H.) et Dull (G.). Prépar. de l'ac. lévulose-carbonique, **4**, 509.

Kiliani (H.) et Scheibler (C.). Sur la quercite, **3**, 715.

Kingzett (C.). Sur $H^2O^2$, sa conservat. et ses usages industriels, 4, 171, 595.

Kipping (F. St.) et Perkin (W. H.). Sur l'acide diacétylpentane et l'αω-dibenzoylpentane, 3, 899.

Kitschelt (M.). *Voy.* Bamberger (F.).

Klason (P.). Prépar. du gaz Cl dans les labor., 4, 364.

Klingemann (F.). Act. des amines arom. sur l'anhydride acétyloitrique, 3, 147. — Sur les quantités d'oxyde azotique qui prennent naissance lors de la combust. des subst. organ. azotées au moyen de l'oxyde de cuivre, 3, 465.

— *Voy.* Japp (F. R.).

Klinger (H.) et Maassen (Al.). Sur quelques combin. sulfiniques et sur la valence du S, 3, 616.

Klinger (H.) et Zuurdeeg (J.). Sur les trinitrazoxybenzides et les trinitrazobenzides, 4, 62.

Klobb (T.). Combin. de $AzH^3$ avec les permanganates métalliques, 3, 499, 508.

Klobukow (N. de). Modificat. du sulfure de cadmium, 3, 364.

Klüss (K.). *Voy.* Fock (A.).

Knorr (L.). Synthèses dans la série de l'oxazine, 3, 845.

Knublauch (O.). Dosage des ferrocyanures dans les produits provenant de l'épurat. du gaz d'éclairage, 3, 574.

Kobbe (K.). *Voy.* Seubert (K.).

Koch (E.). Dibromo-et dichloroxylènes, 4, 860.

Kochendoerfer (E.). *Voy.* Baeyer (A.).

Kœnig (T.) et Pfordten (Von der). Sur le Ti, 3, 81.

Kœnigs (W.). *Voy.* Erwig (E.).

Kœtzle (A.). *Voy.* Wislicenus (W.).

Kohlrausch (C.). Act. de la méthylphénylhydrazine sur les dialdéhydes et les diacétones, 3, 620.

Koll (Alex.). Sur quelques ac. chlorocrotoniques, 3, 94.

Kornblum (A.). *Voy.* Willgerodt (C.).

Kossel (A.). Sur la théophylline, 3, 456.

Kraemer (G.) et Spilker (A.). Présence de la coumarone dans les goudrons de houille, 3, 959. — Sur le chrysène et d'autres hydrocarbures, 4, 200.

Kraencker (Jac.). Isobutyle-paraconate d'éthyle, 4, 504.

Krafft (F.). Synthèse de la cyaphénine, 4, 56. — Sur les trois sulfures de dinaphtyle $(C^{10}H^7)^2S$ et les trois sulfones de dinaphtyle $(C^{10}H^7)^2SO^2$, 4, 871.

Krafft (F.) et Hansen (A. de). Sur les tricyanures, 3, 278.

Krafft (F.) et Mai (J.). Sur l'aldéhyde myristique, 4, 494.

Krafft (F.) et Move (A.). Transformat. du palmitonitrile en hexadécylamine, 3, 725.

Krafft (F.) et Nœrdlinger (H.). Sur quelques points d'ébullit. dans la série des ac. oxalique et oléique, 3, 727.

Kramer (E.). Sur la fermentat. muqueuse, 4, 95.

Krapivin (S.). *Voy.* Zelinski (N.).

Krause (A.). Sur le diamant, 4, 822.

Kraut (C.). Sur l'hyposulfate sodicobarytique, 3, 348.

— *Voy.* Brandhorst (C. H.).

Krosebero (K.). *Voy.* Gabriel (S.).

Krüss (G.). *Voy.* Althausse (M.).

— *Voy.* Jäger (E.).

Krüss (G.) et Moraht (H.). Sur les sulfocyanates ferriques doubles, 3, 80. — Dosage spectrocolorimétrique du Fe, 3, 159. — Sur le glucinium, 4, 377, 833.

Krüss (G.) et Ohnmais (K.). Sur les sulfovanadates, 4, 830.

Krüss (G.) et Schmidt (F. W.). Sur le Co et le Ni, 3, 74.

Kueny (L.). Ethers benzoïques des hydrates de C, de la glucosamine et de quelques glucosides, 4, 558.

Kuhlberg (A. de). *Voy.* Bischoff (C. A.).

Kühling (O.). Préparat. et propriétés de quelques dérivés de la pyrrolidone, 3, 932; 4, 318.

Kühn (B.) et Landau (W.). Sur le chlorhydrate de β-dinaphtylurée, 4, 284. — Sur le chlorure de β-dinaphtylurée et la β-tétranaphtylurée, 4, 870.

Kühn (B.) et Saeger (O.). Dosage de As au moyen de l'appareil de Marsh, 4, 852.

Kunath (H.). *Voy.* Claus (A.).

Kuntze (P.). *Voy.* Dœbner (O.).

Kurzel (C.). Réduct. de l'iodo-pseudocumène symétr. sous l'influence de $SO^4H^2$, 3, 543.

Kusserow (R.). Dériv. de l'ac. anilidosuccinique ou phénylaspartique, 3, 633. — Sur deux ac. résultant de l'act. du chlorure d'étain sur l'acide *m*-hydrazobenzoïque, 4, 420.

Küster (F.). *Voy.* Zincke (Th.).

Kym (O.). Sur le chlorure de β-dinaphtyle-urée, 4, 755. — Dériv. thionés de quelques amines arom. 4, 868.

L

Lachaud (M.) et Lepierre (C.). Nouveaux chromates doubles, 4, 848.

Lachowicz (B.). Sur un mode de format. de la benzaldoxime, **4**. 81.

Ladenburg (A.). Sur la synthèse de la conicine active, **3**, 314. — Synthèse des bases pyridiques et pipéridiques oxygénées, **3**, 937.

Ladenburg (A.) et Hundt (C.). Prépar. des ac. tropiques act. et des atropines act., **3**, 939.

Ladenburg (A.) et Œlschlägel (C.). Sur la pseudo-éphédrine, **3**, 952.

Lambert (A.). Act. du borax sur les alcool et les phénols polyatomiques, **3**, 380.

Lampe (H.). *Voy.* Leuckart (R.).

Landau (N.). *Voy.* Kühn (B.).

Landrin (Ed.). *Voy.* Moissan (H.).

Landsberg (M.). Sur l'huile éthérée de daucus carota, **4**, 328.

Lange (G.). Sur la lignine, **3**, 959. **4**, 335. — Dosage de la cellulose, **4**, 335.

Langer (C.) *Voy.* Mond (L.).

Lapicque (L.). *Voy.* Chabrié (C.).

Lash Miller (W.). Sur l'acide dioxytartrique libre, **4**, 492.

Lassar-Cohn. Electrolyse des sels orgn. de K, **3**, 90.

Lauer (W.-E.). *Voy.* Gabriel (S.).

Laurie (A.-P.). Sur les alliages de Pb, Sn, Zn, et Cd, **3**, 698.

Laycock (W.-J.). *Voy.* Fischer (E.).

Le Bel (J.-A.). Différence entre les sels de triéthylbenzyl-ammonium et ceux de benzyltriéthylammonium, **3**, 245. — Conditions d'équilibre des composés saturés du C. **3**, 788. — Iodure de benzyltriéthylammonium, **4**, 104. — Pouvoir rotat. des dérivés du chlorure d'ammonium, **4**, 613. — Absence du pouvoir rotatoire dans les composés benzéniques, **4**, 786.

Le Bel (J. A.) et Weyer. Formes cristallines du bromure de carbone, **3**, 163.

Le Chatelier. Conductibil. électr. du fer et des aciers, **3**, 242.

Lecoq de Boisbaudran. Sur les méta-éléments, **3**, 2. — Remarque sur un discours de M. W. Crookes (Histoire des terres rares), **3**, 53.

Lefèvre (C.). Act. des méta, pyro, et ortho-arséniates alcalins sur les oxydes alcalino-terreux, **3**, 348. — Act. par la voie sèche des différents arséniates de potassium et de sodium sur les oxydes de la série magnésienne, **4**, 389.

Lefèvre (L.). *Voy.* Darzens (G.).

Léger (E.). Distributeur hydrauliq. pour le gaz, **3**. 849. — Act. du camphre sur quelques phénols et dériv. phénoliques, **4**, 178, 724.

Lehmann (Max.). Dérivés alcoylés du nitro-uracile, **3**, 704.

Lehmann (V.). Sur l'ac. quinéthonique, **3**, 232.

Lehne (A.). *Voy.* Dennstedt (M.).

Leidié. Sur les azotites doubles du rhodium, **4**, 809.

Leipen (R.). Sur la caféine, **3**, 13.

Lellmann (E.). Appréciat. de l'affinité des bases ou des ac. organiques, **3**, 71. — Polymérisat. par soudure d'atomes de carbone, **3**, 307. — Sur les conicéines, **3**, 308.

Lellmann (E.) et Boye (H.). Sur l'échange intramolécul. d'un groupe diazoïque contre un groupe phénolique, **4**, 756. — Format. de mat. color. au moyen de la tétrahydroquinoléine, **4**, 770.

Lellmann (E.) et Büttner (M.). Sur les bases β-méthylpipéridiques, **4**, 769.

Lellmann (E.) et Donner (A.). Constitut. de la quinoxaline, **4**, 222. — Sur la phéno-α-phénylpazoxine, **4**, 223.

Lellmann (E.) et Mack (F.). Sur la dinitrodiméthyl-amidodiphénylamine, **4**, 863.

Lellmann et Müller (O.). Sur la γ-conicéine, la conyrine et la conicine inactive, **4**, 293.

Lellmann (E.) et Reusch (H.). Sur la quinoléine et la tétrahydroquinoléine, **3**, 301.

Lellmann (E.) et Schleich (C.). Sur la paradiamido-diphénylpipérazine, **3**, 300.

Lellmann (E.) et Schwaderer (R.). Sur les dérivés de la pipéridéine et de la dipipéridéine, **3**, 302, 306.

Lengfeld (F.). *Voy.* Bamberger (E.).

Léoni (Hugo). Ether phénylparaconique, **4**, 501.

Lepez (C.) et Storch (L.). — Contribut. à la chimie de l'étain, **3**, 527.

Lepierre (C.). *Voy.* Lachaud (M.).

Lepsius (B.). Act. de l'arc. électrique sur les gaz, **4**, 814.

Le Roy (G.-A.). Préparat. des nitrites alcalins, **3**, 319.

Leroy (L.). Sur la mat. color. des muscles, **3**, 228. — Sur le naphtylacétylène, **4**, 612.

Lespieau (R.). Nitrificat. de la propylbenzine, **3**, 502. — Ebullioscope de M. Raoult, **3**, 855.

Leuckart (R.). Act. du formiate d'ammonium sur les acétones, **4**, 559. — Sur quelques synthèses au moyen du cyanate de phényle, **4**, 560. — Prépar. des mercaptans aromat., **4**, 564.

Leuckart (R.) et Holtzapfel (W.). Sur l'amide azobenzine-acéto-acétique, **3**, 436.

Leuckart (R.) et Janssen (H.) Act. du formiate d'ammonium sur la désoxybenzoïne, **3**, 399.

Leuckart (R.) et Lampe (H.). Sur la dibornylamine, **3**, 534.

Leuchs (C.). *Voy*. Behrend (Rob.).

Lévi. Act. de la chaleur sur le chlorure de titane, **4**, 103.

Lévy (S.). Ac. de $AzH^3$ et de l'éthylènediamine sur le tétrachlorodiacétyle, **4**, 55.
— *Voy*. Pittig (R.).

Lévy (S.) et Curchod (A.). Act. du pentachlorure de phosphore sur l'éther succinyl-succinique, **3**, 378. — Sur la tétrachloracétone symétr. **3**, 626, 739.

Lévy (S.) et Witte (F.-C.). Act. de la phénylhydrazine sur la tétrachloracétone, **3**, 627.— Sur le tétrachlorodiacétyle symét., **3**, 737.

Lewkowitsch (J.). Perfectionnements à l'extracteur de Soxhlet; appareils pour distiller dans le vide, **3**, 522.

Leybold (W.). *Voy*. Moldenhauer (C.).

Lezé. Dosage de la mat. grasse du lait, **4**, 608.

Liebermann (E.). Sur les ac. truxilliques isomères, **3**, 814. — Ac. isocinnamique, **4**, 84, 419.

Liebermann (C.) et Bergami (O.). Act. $SO^4H^2$ sur les acides γ et δ-isatropiques, **3**, 212.— Sur le truxène et quelques dérivés de la truxone, **4**, 132.

Liebermann (C.) et Giesel (P.). Produit secondaire de la prépar. industr. de la cocaïne de synthèse, **4**, 453, 454.

Liebermann (C.) et Haber (F.). Sur le bidioxyméthylène-indigo, **4**, 766.

Limbourg (P.). Act. antiseptique des ac. biliaires, **3**, 235. — Dissol. et précipitat. des albuminoïdes par les sels, **3**, 238.

Limpricht (H.). Sur l'ac. hydrazobenzine-disulfonique, **4**, 523.

Lindet (L.). Du raffinose, **3**, 163, 593. — Act. de la chaux sur le raffinose, **3**, 413. — Purificat. des mélasses, **3**, 497. — Extract. du raffinose des mélasses, **3**, 682. — Dosage du furfurol dans les eaux-de-vie, **4**, 787.

Ling (A.). Changements isomériques dans les séries phénoliques, **4**, 740.

Linossier (Georges) et Roux (Gabriel). Fermentat. alcooliq. et la transformat. de l'alcool en aldéhyde provoquée par le champignon du muguet, **4**, 697.

Lipp (A.). Sur le γ-pentylène-glycol et son anhydride, **3**, 536.

Lippmann (E.). Sur les ac. thiosulfocarboniques de la résorcine et du pyrogallol, **4**, 74.

Lippmann (E.) et Fleissner (F.). Sur l'alcoylation de l'o-oxyquinoléine, **4**, 297, 298. — Sur les ac. oxyquinoléine-sulfoniques, **4**, 299.

Litthauer (S.). Act. de l'iodure de phosphonium sur l'aldéhyde benzoïque, **3**, 546.

Lochert (H.). Muscarine, **3**, 858.

Lodter (W.). *Voy*. Bamberger (E.).

Lœb (M.). Emploi de l'aniline pour absorber le cyanogène dans l'analyse des gaz, **3**, 467.

Lœbisch (W.-F.) et Malfatti (H.). Sur la strychnine, **3**, 460.

Lœw (O.). Formation de sucres au moyen de l'aldéhyde formique, **3**, 709. — Sur le formose, **3**, 712. — Rôle de l'aldéhyde formique dans l'assimilation des végétaux, **3**, 713. — Format. d'ozone dans les combustions vives, **3**, 879. — Prépar. d'une mousse de platine très active, **4**, 351.— Formation d'ac. azoteux et d'$AzH^3$ aux dépens de l'azote libre, **4**, 824.

Lœwenherz (R.). Sur la réfract. molécul. des azotates, **4**, 823.

Loschmidt (J.). Recherches stéréochimiques, **4**, 730.

Lösekann (G.). Dosage de l'aldéhyde formique au moyen de $AzH^3$, **4**, 462.

Lossen (W.). Sur la structure de l'hydroxylamine et de quelques-uns des dérivés amidiques, **3**, 612. — Formules pour calculer le volume molécul. des combin. organ. **3**, 696.

Loven (J.-M.). Synthèse de l'ac. aconitique, **3**, 538.

Lucion (M.). *Voy*. Spring (W.).

Ludy (E.). Produits de condensat. des aldéhydes avec l'urée. — Recherche de l'urée, **3**, 532.

Lunge (G.). Refroidissement et utilisat. de la chaleur des gaz des fours à pyrites, **3**, 666. — Considérat. sur quelques perfectionnements à apporter dans la fabricat. de $SO^4H^2$, **3**, 667.— Dosage de $SO^4H^2$, en présence du Fe, **3**, 763. — Appareil pour la distribution des liquides dans les tours servant au lavage des gaz, **4**, 160. — Réduct. des composés oxygénés de l'Az. de $SO^4H^2$ nitreux par le coke, **4**, 162. — Sur le « gaz-volumètre », **4**, 461.

Lunt (J.). *Voy*. Roscoe (H. E.).

Lyons (A.). *Voy*. Van Nuys (T.).

M

Maassen (Al.). *Voy*. Klinger (H.).

Mabery (Ch.-F.). Fabric. du chlorure d'aluminium anhydre, **3**, 317.

Mabery (C.-F.) et Smith (A.-W.).

Produc. de substit. des ac. acrylique et propiolique, **4**, 402.
Mac-Farlane (W.) et Clarskon (P.). Act. du Cl sur l'hématoxyline et sur les mat. extract. du bois de campêche, **4**, 783.
Mack (F.). *Voy.* Lellmann (E.).
Madden (J. H.). Sur la résine myoporum platycarpum, **3**, 958.
Maeckler (H.). *Voy.* Nietsky (R.).
Magdeburg (G.). *Voy.* Vortmann (G.).
Magnanini (G.). Sur la déterminat. de la grandeur molécul. des anhydrides internes des ac. pyrrol. et indolcarboniques d'après la méthode de Raoult, **3**, 651.
Mai (J.). Anhydride carbonique, **3**, 366.
— *Voy.* Krafft (F.).
Maisch (H.) *Voy.* Gattermann (L.).
Malbot (A.). *Voy.* Malbot (H.).
Malbot (H). Prépar. du chlorure de capryle, **3**, 68. — Sur l'éthyloxalate de diisobutylamine, **4**, 253. — Act. de l'iodure d'isopropyle sur l'ammoniaq. aq., **4**, 340. — Transformat. du chlorure d'isobutyle en vase clos en présence d'$AzH^3$, **4**, 693. —
Malbot (H. et A.). Act. de l'iodure d'isopropyle sur $AzH^3$ aq., **4**, 632-624-690.
Malfatti (H.). *Voy.* Loebisch (W.F.).
Maly (R.). Oxydat. de la gélatine. Relation entre la gélatine et l'albumine, **3**, 234.
Maquenne (L.). Sur la β-inosite, **3**, 50. — Appareil pour l'absorption de $CO^2$, **3**, 321. — Réduct. de l'ac. sulfureux par les ac. inférieurs du phosphore, **3**, 401. — Act. de l'ac. dioxytartrique sur les aldéhydes, **4**, 609. — Composés homologues de l'ac. glyoxaline-dicarbonique, **4**, 689.
— *Voy.* Tauret.
Marcano (V.). Ferment. alcoolique du vésou de la canne à sucre, **3**, 471.
— *Voy.* Müntz (A.).
Marckwald (W.). Format. du noyau quinoléique, **4**, 312.
Margulies (O.). Act. de $CH^3I$ et de KOH sur la phloroglucine, **3**, 22. — Sur l'hexaméthylphloroglucine, **3**, 556.
Marquardt (A.). *Voy.* Michaelis (A.).
— *Voy.* Einhorn (A.).
Marsh (E.). Action des acides sur le tournesol, **4**, 851.
— *Voy.* Burch (G. J.).
Massignon et Watel. Préparation des chromates, **4**, 786.
Massol (G.). Sur le malonate acide, le quadromalonate et le quadroxalate de potassium, **4**, 492.
Massute (F.). Principes immédiats du quassia amara L. et du picræna excelsa Linds, **4**, 594.
Matignon. *Voy.* Berthelot (M.).
Mathieu. Appareil pour la recherche des mat. color. artificiel. dans les vins, **3**, 676.
Matthes (P.). Mode de combinais. de l'α-β-dinaphtylamine avec la diazobenzine, **3**, 825. — Sur les dérivés azoïques des β-naphtylamines secondaires, **4**, 751.
Matthey (E.). Liquation des alliages d'or et de platine, **4**, 824.
Matweef (W.). Act. de l'iodure d'allyle et du Zn sur le malonate d'éthyle, **3**, 377.
Maumené (E. J.). Etude des act. chim. dans leur ensemble, **4**, 100. — Moyen d'obtenir HAz, **4**, 101, 179. — Nouvelle méthode pour mesurer le sucre à employer dans les vins destinés à devenir mousseux, **4**, 101, 119.
Mauthner (J.) et Suida (W.). Transform. du phénylglycocolle en indol, **3**, 447.
Mauzelius (R.). Ac. fluoronaphtaline sulfoné, **3**, 635.
— *Voy.* Ekbom (A.).
Maxwell (W.). *Voy.* Schuetze (C.).
Mayer (F.). Séparat. qualitat. des métaux précipitables par le sulfure d'ammonium, **3**, 464.
Mazzara (G.). Dérivés du carvacrol, du thymol et de la thymoquinone, **3**, 440.
Meldola (R.) et Coste (J. H.). Dériv. benzylés des phénylène-diamines, **3**, 909.
Meldola (R.) et Morgan (G. T.). Contrib. à la chimie des azonaphtols, **3**, 905.
Meldola (R.) et Streatfield (F.). Dérivés alcoylés des comp. diazoamidés mixtes, **4**, 683.
Melikoff (P.) et Feldmann (M.). Sur les ac. oxycitraconiques, **3**, 736.
Melikoff (P.) et Petrenko Kritschenko (P.). Dérivés des ac. angélique et tiglique, **4**, 551.
Mellin (E.). Sur la triphénylbenzine, **4**, 861.
Mellinghoff (W.). Sur le chlorure de *p*-cyanobenzyle, **4**, 82.
Mendéléeff. La loi périodique des éléments chimiques, **3**, 690.
Meslans. Sur le fluoroforme, **3**, 243.
— *Voy.* Guenez.
Messinger (J.). Dosage par voie humide du C dans les subst. organ., **4**, 856.
Messinger (J.) et Vortmann (G.). Sur une nouvelle classe de phénols iodés, **3**, 543. — Analyse volumétrique des phénols, **4**, 857.
Messinger Comey (A.). Sur la diquinoléyléthane symétr., **4**, 438.
Meyer (E. de). Polymérisat. des nitriles. — Sur quelques nitriles di- et tri-

molécul., **3**, 14. — Sur la cyanéthine, **3**, 131. — Sur les oxymiazines, **3**, 955.

Meyer (G.). Phosphate borique, **3**, 361.

Meyer (J.). *Voy.* Fischer (E.).

Meyer (Vict.). Sur le cyanure de benzyle et le nitrile de l'ac. hydratropique, **3**, 107.

— *Voy.* Auwers (K.).

— *Voy.* Demuth (R.).

Meyerowitz (L.). *Voy.* Claisen (L.).

Michael (A.). Régularité dans la fixation des combinaisons halogénées sur les ac. non saturés, **3**, 804.

Michael (A.) et Freer (P.). Act. de l'ac. iodhydrique sur les ac. crotoniques, **3**, 535.

Michael (A.) et Pendleton (H.). Sur l'allo-isomérie dans la série cinnamique, **3**, 557.

Michaelis (A.). Synthèses à l'aide de phénylhydrazine sodée, **3**, 627.

Michaelis (A.) et Godchaux (E.). Act. du chlorure de thionyle sur les amines tertiaires aromatiques, **4**, 66.

Michaelis (A.) et Marquardt (A.). Combin. arom. du Bi, **3**, 217.

Michaelis (A.) et Ruhl (L.). Dérivés inorg. de la phénylhydrazine, **3**, 808.

Miller (W. de) et Rhode (G.). Synthèse de dérivés de l'indène, **3**, 652.

Mintz (N.). *Voy.* Bischoff (C. A.).

Minunni (G.). Act. de la phénylhydrazine sur l'ac. benzhydroxamique, **3**, 439.

— *Voy.* Paterno (E.).

Mittelmeier (H.). *Voy.* Scheibler (C.).

Mittmann (O.). Sur l'huile de myrcia acris, **3**, 320.

Mœller (H.). *Voy.* Gleditsch (A.).

Mohler (E.). Recherche de l'ac. benzoïque dans les substances aliment., **3**, 321, 144. — Réact. très sensible de l'ac. tartrique, **4**, 690, 728.

Mohr (P.). Act. de l'aniline sur l'hexachlorure de benzine, **4**, 571.

Moissan (H.). Fluorures de carbone, **3**, 242. — Nouvelle prépar. de l'oxyfluorure de phosphore, **4**, 260.

Moissan (H.) et Landrin (Ed.). Prép. et propriét. de l'aricine, **4**, 257.

Moldenhauer (C.) et Leybold (W.). Résidus d'épurat. du gaz d'éclairage, **3**, 575.

Mond (L.), Langer (C.) et Quincke (F.). Act. de l'oxyde de carbone sur le nickel, **4**, 825.

Monnet (S.). Sur la cyclamine, **3**, 676.

Moore (G. D.). *Voy.* Jackson (C. L.).

Moore (I.). Produits de condensat. des carbodiimides aromat. avec les orthodiamines, **3**, 431.

Morawski (Th.). *Voy.* Gläser (M.).

Morhat (H.). *Voy.* Krüss (G.).

Morel (G.). Nouvel hydrate de carbonate de sodium, **3**, 801.

Mörgan (G. T). *Voy.* Meldola (R.).

Morgulis (E.). *Voy.* Vortmann (G.).

Mohner (K. A. H.). Transformat. de l'acétanilide dans le corps humain, **3**, 235.

Morris (H.). *Voy.* Brown (H.).

Morris (L. J.). Act. des hydracides sur la phénylbutyrolactone, **4**, 508.

— *Voy.* Fittig (R.).

Mourgues. Act. du perchlorure de phosphore sur la mannite, **4**, 101.

Mourgues et Chapoteaut. Sur les graines de persil, **4**, 785.

Moye (A.). *Voy.* Krafft (F.).

Mülhuäser (O.). Synthèse des rosanilines, **3**, 44, 45. — Préparat. des mat. color. dérivées des rosanilines, **3**, 44.

Müller (C.). Nouveau procédé d'épuration des alcools, **3**, 565.

Muller (E.). *Voy.* Nietzki (R.).

Müller (F.). *Voy.* Donath (E.).

Muller (H.). Benzénylphénylimidoxime-carbonyle, **3**, 925.

Muller (H.) et Pechmann (H. de). Sur les 1-2 diacétones mixtes, **3**, 371. — Sur les α-céto-aldéhydes, **3**, 373.

Muller (J. A.). Dosage de HCl dans une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, **3**, 605. — Sur l'ac. carbonylferrocyanhydrique, **4**, 397.

Muller (O.). *Voy.* Lellmann (E.).

Muller (P.). *Voy.* Nathansohn (M.).

Muller-Erzbach (W.). Sur la dissociat. des hydrates salins et sur l'état de l'eau combinée, **3**, 694.

Müntz (A.) et Marcano (V.). Proport. des nitrates contenus dans les pluies des régions tropicales, **3**, 406.

N

Nahnsen (Dr R.). Etat actuel de la question de la décomposit. du chlorure de magnésium, **3**, 477.

Nastvogel (O.). Homologues de la diphényl-αγ-diacipipérazine, **3**, 836.

— *Voy.* Bischoff (C. A.).

Nathansohn (M.) et Muller (P.). Dérivés et réact. de la tétraméthyldiamido-benzophénone, **3**, 588.

Nencki (M.). Décomposit. de l'albumine par les ferments anaérobies, **4**, 93. — Présence du méthylmercaptan dans les gaz intestinaux de l'homme, **4**, 333.

Nencki (M.) et Rotschy (A.). Sur l'hématoporphyrine et la bilirubine, **4**, 95.

Nencki (M.) et Sieber (N.). Format. de l'ac. paralactique par la fermentat.

du sucre, **3**, 804. — Sur les gaz qui se dégagent pendant la fermentat. de l'albumine, **4**, 95.
Neugebauer (A.). *Voy.* Tafel (J.).
Neumann (A.). Sur quelques phtalimides substit. et leur transformat. en amides primaires, **4**, 422.
Neumann (G.). Des ac. halogène-mercuriques, **3**, 363.
Neure (C.). Sur les cyanures de benzyle substitués, **3**, 110.
Neville (F. H.). *Voy.* Heycock (C. T.).
Nicotera (L.). Synthèse de l'ac. thymolcinnamique, **3**, 439.
Niementowski (S.). Combin. diazoamidées nitrées, **3**, 559. — Dérivés de la *m*-toluquinazoline et de l'ac. *m*-homoanthranilique, **3**, 946.
Niementowski (St.) et Rozanski (B.). Synthèse sur l'ac. isatoïque, **3**, 658.
Niemilowicz (L.). Act. des ac. bromhydrique et sulfurique sur les alcools primaires, **4**, 268.
Nietzki (R.). Format. d'azines à l'aide d'orthodiamines et de polyamines, **4**, 324.
Nietzki (R.) et Mæckler (H.). Sur les mat. color. de la résorcine et de l'orcine, **4**, 424.
Nietzki (R.) et Pollini (B.). Sur les ac. nitrotoluidinesulfonés, **4**, 59.
Nietzki (R.) et Rechberg (F.). Ethers de la diamidohydroquinone et de la dioxyquinone, **4**, 441.
Nietzki (R.) et Schmidt (F.). Sur la dioxyquinone, **3**, 555.
Nietzki (R.) et Muller (E.). Sur la tétramidobenzine symét. **3**, 753.
Nœrdlinger (H.). Sur les ac. gras libres des huiles, **3**, 580.
— *Voy.* Krafft (F.).
Nœlting (E.). Cuve à indigo-indophénol, **3**, 584. — Transformat. que présentent les composés hydrazoïques par l'act. des acides, **4**, 785.
Nœlting (E.) et Werner (P.). Contribut. à la connaissance des bases diphényliques, **4**, 788. — Sur la format. de dérivés diphényliques au moyen des éthers de l'hydroquinone, **4**, 802.
Nordenskiöld (O.). Sur les produits d'addition de quelques amidoximes avec le cyanogène, **4**, 780.
North (B.). *Voy.* Storpe (T. E.).

O

Oelkers (L.). Présence de Hg dans des tænias rendus par un syphilitique ayant subi un traitement mercuriel, **4**, 88. — Sur l'ac. oxamique, **4**, 403.
Oelschlägel (C.). *Voy.* Ladenburg (A.).
Ohnmais (K.). *Voy.* Krüss (G.).
Oppenheim (R.). *Voy.* Rathke (B.).
Oppenheimer (E.). Ac. orthoparadiméthylbenzoïque, **3**, 929.
Ormandy (R.) et Cohen (J. B.). Dosage des nitrates ou des nitrites, **4**, 855.
Orndorff (Iw.). Aldéhydes para- et métapropioniques, **4**, 739.
Ossipoff (J.). Prép. de l'α-β-diacétopropionate d'éthyle, **3**, 244. — Sur la synthèse de l'α-β-diacétylpropionate d'éthyle, **3**, 326.
Ost (H.). Dosage du sucre au moyen d'une solut. de carbonate cupropotassique, **4**, 463.
Osterberger (H.) et Capelle (E.). Fabric. de $SO^4H^2$ conc., **4**, 154.
Otte (R.) et Pechmann (H. de). Homologues du biacétyle, **3**, 369.
Otto (R.). Sur les tricyanures normaux, **3**, 280. — Sur les sulfones, **4**, 78. — Sur le poids molécul. de l'α-dichloropropionitrile solide, **4**, 320. — Eucairite de la République Argentine, **4**, 384.
Otto (R.) et Rössing (A.). Act. des éthers simples sur la combin. sodée de l'éther phénylsulfonacétique, **3**, 209. — Communications diverses, **3**, 210.
Otto (R.) et Tröger (J.). Act. du propionitrile sur les chlorures des ac. gras. Sur le cyanurtriéthyle, **4**, 319.

P

Paal (C.) et Busch (M.). Synthèse des dérivés de la quinazoline, **3**, 942.
Paal (E.) et Hœrmann (A.). Sur un nouvel acide tricétonique, **4**, 85.
Padberg (C.). *Voy.* Vortmann (G.).
Panajotow (G.). Sur l'aldéhyde orthoparadiméthylquinoléine-α-carbonique, **4**, 770.
Parcus (E.). *Voy.* Beythien (K.).
Parcus (E.) et Tollens (B.). Birotation ou semirotation des mat. sucrées, **4**, 681.
Parker (H. C.). Sur le sulfoxyde de diparatolyle, **4**, 740.
Parker (T.) et Robinson (E.). Perfectionnem. dans la fabricat. du Cl, des alcalis et des sels alcalins au moyen des chlorures de sodium et de potassium, **3**, 483. — Fabricat. de l'iode par électrolyse des iodures, **3**, 484.

Passmore (F.). *Voy.* Fischer (T.).

Patein (G.). Sur les sulfines, **3**, 164.

Paterno (E.). Ac. lapachique, **4**, 283.

Paterno (E.) et Minunni (G.). Dérivés de l'ac. lapachique, **3**, 445.

Pawlewski (B.). Sur l'acide *o*-crésyl-β-imidobutyrique, **3**, 550.

Péchard (E.) Sur l'ac. oxalomolybdique, **3**, 365. — Sur les acides phosphotugstiques, **3**, 802.

Pechmann (H. de). Sur la réduct. du biacétyle, **3**, 368.
— *Voy.* Otte (R.).
— *Voy.* Müller (H.).

Pedler (A.). Sur l'explosion de $H^2S$ ou de la vapeur de $CS^2$ avec l'air ou l'O, **4**, 602. — Act. de la lumière sur le phosphore. Propriétés du Ph. rouge, **4**, 653. — Act. du Cl sur $H^2O$ en présence de la lumière. Act. de la lumière sur quelq. ac. du Cl, **4**, 654.

Pendleton (H.). *Voy.* Michael (A.).

Perkin (W. H.). Observation sur les points de fusion de quelques comp. salicyliques et anisiques, **3**, 767. — Act. des chlorures de propionyle et de butyryle sur le phénol, **3**, 904.
— *Voy.* Colman (H. G.).
— *Voy.* Kipping (St.).

Perman (E. P.). Points d'ébullition du Na et du K, **3**, 345.

Peters (J.). *Voy.* Dœbner (O.).
— *Voy.* Will (W.).

Pétersen (E.). Comb. fluorées du vanadium et de ses analogues les plus rapprochés, **3**, 525, 877, 878.

Petit (P.). *Voy.* Berthelot (M.).

Petrenko Kritschenko (P.). *Voy.* Mélikoff (E.).

Pètricou. Méthode de chloruration dans la série aromatique, **3**, 163, 189.

Pettersson (O.). Dosage de l'anhydride carbonique, **4**, 600.

Pettersson (O.) et Högland (A). Analyse de l'air atmosphérique. **3**, 767.

Pettersson (O.) et Smitt (A.). Dosage du C libre ou combiné dans le fer, **4**, 605.

Pfitzinger (W.). Format. de dérivés quinoléiques au moyen de l'ac. isatique, **3**, 453.

Pflug (L.). Dériv. de la *p*-xylidine, **4**, 187.

Pfordten (G. von der). Nomenclature des comp. organ., **3**, 693.
— *Voy.* Kœnig (T.).

Phomina (E.). Sur les phénonaphtoxanthones α et β et sur la méthylxanthone, **4**, 587.

Pickering (S. U.). La nature des solut. élucidée par une étude de la densité de la conductibil. élect., de la chaleur spécifique, de la chaleur de dissolut., de la dilatation thermique et du point de congélat. des solut. de $SO^4H^2$, **4**, 484.

Pictet (A.). et Ankersmit (H.). Sur la phénanthridine, **4**, 323.

Pictet (A.) et Bunzl (R.). Act. du chlorure de zinc sur l'éthylacétanilide, **3**, 542.

Pictet (A.) et Fert (J.). Act. du chlorure de zinc sur la méthylacétanilide, **4**, 744.

Pigeon (L.). Sur le chlorure platinique, **3**, 365.

Pinner (A.). Sur les amidines et les pyrimidines, **3**, 268. — Sur les pyrimidines, **3**, 272, 940. — Act. de la benzamidine sur l'éther acétomalonique, **4**, 322. — Transformat. des nitriles en éthers-imides, **4**, 858.

Pinnow (J.). *Voy.* Will (W.).

Pisanello (G.). Sur les dérivés sulfonés de l'ac. salicylique, **3**, 440.

Planta (A. de). Sur quelq. principes azotés extraits des tubercules de strachys tuberifera, **4**, 512.

Planta (A. de) et Schulze (E.). Sur un nouvel hydrate de carbone cristallisable, **4**, 510.

Plath (G.). Sur le β-éthyl-α-stilbazol, **3**, 215.

Pohl (J.). Sur les nucléines, **3**, 233. — Précipitation des hydrates de carbone colloïdes par les sels, **4**, 330.

Pohl (O.). Act. des chlorures d'ac. sur le trioxyde d'arsenic, **3**, 148.
— *Voy.* Rayman (B.).

Poleck (T.). Sur les oxysulfures mercuriques, **3**, 364. — Constitut. chim. du safrol, **3**, 649.

Poleck (T.) et Thümmel (K.). Alcool vinylique, **3**, 880.

Pollard (W.). *Voy.* Seubert (K.).

Pollini (B.). *Voy.* Nietzki (K.).

Pollitz (G.). *Voy.* Claus (Ad.).

Pomeranz (C.). Sur la méthysticine, **4**, 448.

Popp (G.). Thiazols et amidothiazols. **3**, 315.

Poppe (O.). Sur l'ac. *m*-nylylmaloxique, **4**, 83, — Sur la formation de dérivés du dibenzyle par *condensat.*, **4**, 134.

Posselt (M.). *Voy.* Claus (Ad.).

Prager (B.). Sur les pseudo*sulfo*urées aromat., **3**, 913.

Preis (C.). Combin. sulfurées de l'As., **4**, 667.

Pullinger (F.). Act. du zinc sur $SO^4H^2$ étendu, **4**, 822.

Q

Quénot. *Voy.* Aubin.
Quincke (F.). *Voy.* Mond (L.).

R

Radau (C.). Sur les vanadates, **3**, 83.
Rammelsberg (C.). Sur les combin. du cyanure ferrique, **3**, 426.
Ramsay (W.). Densités de vap. des chlorures de sélénium, **3**, 245. — Poids molécul. des métaux, **3**, 690. — Sur les chlorures de sélénium, **3**, 783. — Dissociat. du chlorure de sélénium, **3**, 784. — Anhydride azoteux et peroxyde d'azote, **4**, 665.
Raoult (F. M.). Sur l'ébullioscope, **3**, 673.
Rasch (Herm.). Valérolactone, **4**, 506.
— *Voy.* Fittig (R.).
Rathke (B.). Sur la mélamine, **4**, 776.
Rathke (B.) et Oppenheim (R.). Désulfurat. de la triphénylguanylsulfourée ; contribut. à l'étude de la dicyanodiamide, **4**, 761.
Rayman (B.) et Chodounsky (K.). Sur la rhamnodiazine, **3**, 142.
Rayman (B.) et Pohl (O.). Sur la rhamnodiazine, **4**, 509.
Readmann (J. B.). Fabricat. du prussiate jaune de potassium, **3**, 585.
Rechberg (F.). *Voy.* Nietzki (R.).
Recoura (A.). Prép. de l'ac. bromhydrique, **4**, 365. — Sur les états isomériq. du sesquibromure de chrome, **4**, 376.
Réformatzky (S.). Synthèses de quelques glycérines au moyen de l'ac. hypochloreux, **3**, 884. — Sur le premier oxyde de l'alcool pentatomique dérivé du diallylcarbinol, **4**, 270. — Premier oxyde de l'alcool tétratomique dérivé du biallyle, **4**, 548.
Reichl (C.). Nouvelle réact. des albuminoïdes, **4**, 92.
Reichold (Alb.). Sur la nitrosophényle-*p*.-crésylamine, **4**, 186.
Reiss (R.). Sur la cellulose et sur le séminose, **3**, 713.
Reissert (A.). Ac. pyranilpyroïque et ac. mésaconanilique, **3**, 951. — Dérivés pyridiques et pyrroliques de l'ac. anilidopyrotartrique, **4**, 292. — Sur le point de fusion des subst. organ., **4**, 652. — Remarques sur un mémoire de M. Anschütz sur la citraconanile et la lactone pyranilpyroïque, **4**, 776.
Renard (A.). Sur le phényl-thiophène, **3**, 958.
Retgers (J. W.). Poids spécif. des mélanges isomorphes, **4**, 353.
Reusch (H.). *Voy.* Lellmann (E.).
Reuter (Ferd.). *Voy.* Anschütz (R.).
Reynolds (J. E.). Silicium et ses composés : silicium-tétraphénylamine, etc., **3**, 903.
Rey-Pailhade (J. de). Levure de bière, **3**, 52, 171.
Riban (J.). Sur la cyclamine, **3**, 676. — Dosage et séparat. du zinc, **4**, 101, 116.
Richards (Th. W.). *Voy.* Jannasch (P.).
Richter (E.). Transform. de l'α et la β-naphtylamine en nitriles, **3**, 931.
Rilliet (Ch.). *Voy.* Soret (J.-L.).
Rimbach (E.). Correction thermométrique, **3**, 343.
Robinson (E.). *Voy.* Parker (T.).
Roeders (P.). Ac. phénylitaconique, **4**, 503.
Rhode (G.). Sur la Py-αβ-diméthylquinoléine, **3**, 295.
— *Voy.* Miller (W. de).
Roozeboom (H. W. B.). Conditions d'équilibre d'un corps en trois états, **4**, 355. — Principes de classification des équilib. chim. hétérogènes, **4**, 356. — Sur les points multiples considérés comme points de transition, **4**, 356. — Etude expérim. et théorique sur les cond. de l'équilibre entre les combin. solides et liquides de l'eau avec les sels, **4**, 357.
Roscoe (H. E.) et Lunt (J.). Sur le procédé Schützenberger pour le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau, **3**, 464.
Rosenheim (A.). Sur l'ac. vanadiotungstique, **3**, 85.
Roser (W.). Sur la cotarnine, **4**, 444.
Rössing (A.). Analogies existant entre les ac. acétoniques et les ac. sulfone-carboniques, **4**, 538.
— *Voy.* Otto (R.).
Rossolymo (A.). Sur la substituabilité des atomes d'H du groupe méthylène dans le cyanure de benzyle, **3**, 106.
— *Voy.* Gattermann (L.).
Rothberg (M.). *Voy.* Hell (C.).
Rothe (F.). *Voy.* Deutecom (B.).
Rotschy (A.). *Voy.* Nencki (M.).
Rousseau (G.). Sur les cobaltites de baryum et sur l'existence d'un bioxyde de cobalt à fonct. ac., **3**, 363. — Platinates alcalins et alcalino-terreux cristallis., **3**, 363. — Sur les oxychlorures de cuivre, **4**, 100.

Roux (Gabriel). *Voy.* Linossier (Georges).
Roux (L.). *Voy.* Barbier (Ph.).
Rozanski (Br.). *Voy.* Niementowski (St.).
Röckel (J.). *Voy.* Eckenroth (H.).
Rüdorff (J.). Sur la constitut. des solutions, **4**, 821.
Rügheimer (L.). Produits accompagnant le dibenzamido-dioxytétrol dans l'act. de l'éthylate de sodium sur l'éther hippurique, **3**, 437.
Ruhemann (S.). Sur la constitut. de la citrazinamide, **4**, 320.
Ruhemann (S.) et Blackman (F.). Benzoylphénylhydrazine, **3**, 906.
Ruhl (J.). *Voy.* Michaelis (A.).
Rupe (H.). Sur les produits de réduct. de l'ac. dichloromuconique, **4**, 552.
Ruppel (W.). *Voy.* Claus (Ad.).
Russanow (A.). Produits de condensat. de l'aldéhyde benzoïque avec le phénol et le thymol, **3**, 554.

## S

Sadtler (S. P.). Fabricat. de chloroforme au moyen de l'acétone, **3**, 571.
Saeger (O.). *Voy.* Kühn (B.).
Salet. Présence du Cu dans la houille ou le coke, **3**, 243. — Sur la flamme bleue du sel marin et sur la réaction spectroscopique du chlorure de cuivre, **3**, 328. — Lecture du rapport sur les comptes du trésorier pour l'année 1889, **4**, 102.
Salkowski (E.). Format. d'ac. gras dans la fermentat. ammoniac. de l'urine, **3**, 233. — Format. du sucre et autres fermentations dans la levure, **3**, 470.
Salkowski (H.). Dériv. de l'ac. oxyphénylacétique et l'huile essentielle de la moutarde blanche, **3**, 553.
Salzmann (H.). *Voy.* Willgerodt (C.).
Schachtebeck (F.). *Voy.* Buchka (K.).
Schalke (Vorster). Séparat. de $SO^4H^2$ du gaz HCl des fours à sulfate, **3**, 666.
Schall (C.). Déterminat. des densités de vap., **4**, 363. — Sur la mesure des densités de vap., **4**, 820.
Schall (C.) et Dralle (C.). Sur la brésiline, **3**, 461; **4**, 782.
Scheibler (C.). *Voy.* Kiliani (H.).
Scheibler (C.) et Mittelmeier (H.). Sur les produits d'inversion du mélitriose, **4**, 513. — Sur le mélitriose et le mélibiose, **4**, 515.
Schenke (W.). *Voy.* Jacobson (P.).
Schieffelin (W. J.). *Voy.* Bamberger (E.).
Schleich (C.). *Voy.* Lellmann (E.).
Schloesser (Aug.). Benzoylacétate d'éthyle et ac. succinique, **3**, 1
Sehmeisser (W.). *Voy.* Claus (Ad.
Schmidt (Alb.). Propylparaconate d'éthyle, **4**, 504.
Schmidt (C.). Act. de la phtalimide potassiq. sur quelq. combin. halogénées contenant de l'O., **4**, 128.
Schmidt (E.) et Kerstein (W.). Sur l'hydrastine, **4**, 449.
Schmidt (F.). Sur les alcoylhydrastines, **4**, 541.
— *Voy.* Krüss (G.).
— *Voy.* Nietzki (R.).
Schmunk (L.). *Voy.* Zincke (Th.).
Schneider (E. A.) Remarq. sur les réactions de l'alumine hydratée et l'hydrate ferrique, **4**, 850.
— *Voy.* Clarke (J. W.).
Schneider (R.). Sur la tannenite artific., **3**, 876.
Schnider-Schitsch (H.). Constitut. des alcaloïdes du quinquina. La cinchonidine, **3**, 32.
Shœnbrodt (R.). Dériv. de l'éther acétylacétique, **3**, 732.
Schöpff (M.). Remplacement d'un élément halogène par l'aniline dans le noyau benzénique, **4**, 58. — Sur l'o.-nitrodiphénylamine, **4**, 746.
Schreib (H.). Act. du carbonate de calcium sur une sol. aq. de chlorhydrate d'amm., **3**, 489. — Recherches sur le procédé de fabricat. de la soude à l'$AzH^3$, **4**, 165.
Schrœter (G.). Sur l'o-crésolbenzéine, **4**, 581.
Schrötter (H.). Ethers des albuminoïdes, **3**, 467.
Schubart (L.). Parabromobenzénylazoxime-éthényle, **3**, 923.
Schulten (A. de). Reproduct. artificielle de la molybdénite, **3**, 799. — Reproduct. artific. de la malachite. — Reproduction des hydrates cobalteux et ferreux, **3**, 800.
Schultze (B.). Condit. de précipitation de l'étain par le fer, **4**, 851.
Schulze (C.), Steiger (E.) et Maxwell (W.). Sur les membranes des cellules végétales, **4**, 334.
Schulze (E.). Compos. chimique des enveloppes cellulaires végétales, **4**, 522.
— *Voy.* Plauta (A. de).
Schulze (J.). *Voy.* Alt (H.).
Schulze (W.). Dériv. de la *m*-amidobenzamide, **3**, 151.
Schwab (M.). *Voy.* Estcourt (C.).
Schwaderer (R.). *Voy.* Lellmann (E.).
Sebelien (J.). Dosage des subst. albuminoïdes, **3**, 228.

Seelig (E.). Action du Cl. et du Br. sur l'acétate de benzyle et les corps analogues, **3**, 27.

Seidel (P.). Sur la triphénodioxazine, **4**, 224.

Seifert (R.). Remarque sur un travail de Limpricht intitulé : De l'action de l'aniline à haute tempér. sur les produits de substit. des ac. oxybenzoïques, **4**, 81.

Seissl (J.). Sur les ac. acétoniques, **3**, 93.

Seitz (F.). Sur la β-naphtoquinaldine, **3**, 291.

Selitrenny (L.). Décomposit. de la gélatine par les ferments anaérobies, **4**, 331.

Selle (F.) Les alcaloïdes de la racine de stylophoron diphyllum, **4**, 455.

Sempotowski (L.). Dériv. isomériques de l'éthylbenzine, **4**, 524.

Senkowski (M.). Sur le triméthylphénylméthane, **4**, 864.

Seubert (K.). Sur quelques constantes physiques des produits de substitut. halogénée de la benzine et du toluène, **3**, 344.

Seubert (K.) et Kobbé (K.). Sur la compos. de quelques sels doubles du rhodium, **4**, 833.

Seubert (K.) et Pollard (W.). Densité de vap. et point de fusion de l'iodure de cyanogène, **4**, 391.

Seutter (E. de). Produit d'addition de la papavérine avec le bromure de phénacyle, **3**, 33. — Produit d'addition de la papavérine avec le chlorure d'o.-nitrobenzyle, **3**, 455.

Seyewitz (A.). Synthèse de la métaphénylène-diamine par la résorcine et l'ammoniaque, **3**, 810. — Synthèse de la dioxydiphénylamine, **3**, 810.

Seyfriedsberger (G.). Sur des sulfates de mercure provenant d'un four à Idria, **4**, 384.

Seibler (J.). Sur la diéthylène-diamine, **3**, 883.

Sieber (M.). *Voy.* Nencki (M.).

Siebert (C.). Princip. imméd. du scopolia atropoïdes, **4**, 454.— Princip. imméd. de l'anisodus luridus, **4**, 595.

Siegfried (M.). Sur l'ac. éthylénolactique, **4**, 404.

Silber (P.). *Voy.* Ciamician (G.).

Sjoqvist (John). Dosage de HCl libre dans le suc gastrique, **3**, 230.

Skraup (Zd. H.). Constitut. des alcaloïdes du quinquina. La quinine, **3**, 30. — Dérivés benzoylés des alcools, phénols et sucres, **3**, 538. — Constitut. du glucose, **3**, 539. — Sur la phloroglucine, **4**, 74. — Sur la cynurine, **4**, 300.

Skraup (Zd. H.) et Wiegmann (D.). Sur la morphine, **3**, 34. — Sur l'iodométhylate de codéine, **4**, 328.

Skraup (Zd. H.) et Würstl (J.). Sur la constitut. des alcaloïdes du quinquina, **3**, 454.

Smith (A. W.). *Voy.* Mabery (C. F.).

Smith (E.). Présence du vanadium dans la potasse caustique, **3**, 706. — Oxyd. des sulfures métall. par un courant électr. **4**, 602. — Electrolyse des sol. de phosphates métall., **4**, 603.

Smitt (E.) et Frankel (L.). Séparations électrolytiques, **4**, 604.

Smith (A.). *Voy.* Pettersson (O.).

Smolka (A.) et Friedreich (A.). Dérivés de la cyanamide, **3**, 12. — Sur l'amméline, **4**, 540. — Sur la phénylamméline et l'ac. phénylisocyanurique, **4**, 571.

Söderbaum (H. G.) et Widman (O.). Sur les dérivés de l'alcool *o*-amidobenzylique, **3**, 428; **4**, 289.

Sokoloff (E.). Act. des iodures de méthyle et d'éthyle et du Zn sur l'éthylpropylcétone, **3**, 375. — Etude des hydrocarbures $C^8H^{16}$ et $C^9H^{18}$, **3**, 376.

Sorel (E.). Etudes sur la fabricat. de $SO^4H^2$, **4**, 139.

Soret (J. L.) et Rilliet (Ch.). Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets, **4**, 733.

Spiégel (L.). Sur la constit. de la fichtélite, **3**, 955. — Dosage de $AzO^3H$ par le procédé Schulze-Tiémann, **4**, 600.

Spilker (A.). *Voy.* Kraemer (G.).

Spiridonoff (H.). Sur l'ac. dioxystéarique obtenu par l'oxydat. de l'ac. oléique au moyen du permanganate de potas., **4**, 55.

Sprague (C.). *Voy.* Buchka (K.).

Spring (W.). Vitesse de dissolut. de minér. carbonatés, **3**, 174. — Vitesse de dissolut. du spath d'Islande dans HCl, **3**, 177.

Spring (W.) et Lucion (M.). Constitut. du peroxyde de manganèse, **3**, 4.

Spring (W.) et Tart (E.). Sur une aldéhyde propionique bichlorée, **3**, 402.

Squire (W. S.), Epurat. des alcools par l'emploi des hydrocarbures, **3**, 492. — Nouvel appareil pour l'épuration des alcools par les carbures, **3**, 496.

Srpeck (O.). Dériv. hydrogénés de la quinoléine, **4**, 295.

Staedel (W.) et Haase (E.). Sur les dériv. du diphénylméthane et de la benzophénone, **4**, 862.

Stahl (J.). Sur les éthylxylènes, **4**, 417.

Stahl (W.). Dosage du Pb dans les déchets métallurgiques, 3, 463.

Steedman (R. H.). Traitement du carbonate de chaux impur. produit dans la fabric. de la soude caustique et dans la générat. du S des charrées, 3, 492.

Steiger (E.). *Voy.* Schulze (C.).

Stœhr (C.). Constit. de l'ecgonine, 3, 311.

Storch (L.). Contribut. à la chimie de l'étain, 3, 527.

— *Voy.* Lepez (C.).

Strache (H.). Produit d'oxydation de la quinoïdine, 4, 326.

— *Voy.* Goldschmiedt (G.).

Strasser (L.). *Voy.* Bamberger (E.).

Stassmann (H.). Comparais. des deux méthyldésoxybenzoïnes isomériques, 4, 131. — Dériv. de l'indazol, 4, 318.

Streatfield (F.). *Voy.* Meldola (R).

Suida (W.). Remarque sur un travail de Léo Sempotowski sur les dérivés isomères de l'éthylbenzine, 3, 517.

— *Voy.* Mauthner (J.).

Sutcliffe (E.), Sutcliffe (G. E.), Halifax. Perfectionnement dans la teinture en noir d'aniline, 3, 583.

Sutcliffe (G. E.). *Voy.* Sutcliffe (E.).

Szilasi (J.). Sur l'outremer vert, 3, 317.

T

Tafel (J.). Réduct. des hydrazones, 4, 495. — Sur l'ac. $\gamma$-amidovalériaque, 4, 497.

— *Voy.* Fischer (E.).

Tafel (J.) et Enoch (Ch.). Dériv. alcoylés des amides, 4, 36.

Tafel (J.) et Neugebauer (A.). Sur la 2-méthylpyrrolidine, 3, 840. — Sur la diméthylpyrrolidine et le diamidohexane, 4, 774.

Tanret (Ch.). Sur la québrachite, 3, 51.

Tanret (Ch.) et Maquenne (L.). Inosites, 3, 162.

Tart (E.). *Voy.* Spring (W.).

Tassinari (G.). Sur les dioxythiobenzines, 3, 448.

Taüber (E.). Sur les quelq. nouveaux dériv. du diphényle, 4, 427.

Terreil (A.). Points de fusion et de solidificat. des corps gras, 3, 164, 195.

Thiele (J.). Préparat. du Cl par l'appareil de Kipp. Préparat. du bioxyde d'azote, 3, 611.

Thierfelder (H.). Sur l'ac. glycuronique, 3, 231. — Identité du sucre du cerveau avec le galactose, 4, 334.

Thoiss (G.). Sur l'adénine, 3, 239.

Thompson (W. P.). Perfectionnement dans la fabrication de la soude, de la potasse et du Cl, 3, 483.

Thorpe (T. E.) et Hambly (F. J.). Sur le fluorure de phosphoryle, 3, 696.

Thorpe (T. E.) et North (B.). Sur l'ac. diéthylphosphoreux, 4, 664.

Thorpe (T. E.) et Tutton (A. E.). Sur l'anhydride phosphoreux, 4, 657.

Thresh (J. C.). Nouvelle méthode de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau, 4, 457.

Thümmel (K.). *Voy.* Poleck (Th.).

Thurnauer (G.). Prépart. des sulfocyanates aromat., 4, 418.

Tiemann (F.). Sur l'oxalène-diamidoxime, 3, 843. — Act. de l'hydroxylamine sur les sénévols, 3, 844. — Ethylidène-benzénylamidoxime, 3, 926. — Sur les amidoximes et les azoximes, 3, 920 ; 4, 203, 205, 210.

Tiesler (W.). *Voy.* Kehrmann (Fr.).

Tissier. Prépar. d'une amine au moyen du cyanure de butyle tertiaire, 3, 497. — Des produits huileux qui se forment dans la préparat. de la pinacone, 4, 690.

Tivoli (D.). Act. de l'hydrogène arsénié sur le permanganate de potassium, 3, 346.

Tollens (B.). *Voy.* Beythien (A.) et Beythien (K.).

— *Voy.* Bieler (K.).

— *Voy.* Hitzemann (C.).

— *Voy.* Parcus (E.).

— *Voy.* Washburn (J. H.).

— *Voy.* Wheeler (H. J.).

Traube (H.). Théorie de l'auto-oxydat., 3, 344.

Traube (I.). Procédé d'épurat. des alcools bruts, 3, 566.

Traube (W.). Dériv. de l'ac. allophanique, 3, 261.

Trillat. Prépar. industr. de l'aldéhyde méthylique, 4, 105.

Tröger (J.). *Voy.* Otto (R.).

Tummeley (Ed.). Dérivés azoïques de l'aldéhyde, de l'alcool et de l'amide salicylique, 3, 153.

Tutein (F.). *Voy.* Baeyer (A.).

Tutton (A. E.). *Voy.* Thorpe (E. T.).

Twerdomedoff (S.). *Voy.* Hell (C.).

U

Udransky (L. de). Réactions du furfurol, 3, 28. — Sur la désassimilation dans la levure de bière, 3, 471.

— *Voy.* Hinsberg (O.).

Udransky (L. de) et Baumann (E.). Présence de ptomaïnes dans l'urine pendant la cystinurie, **3**, 469.

Uhl (J.). Act. de l'anhydride sulfureux sur les métaux, **4**, 655.

Urwanzoff (L.). Oxydat. de l'ac. érucique, **3**, 134.

## V

Valenta (Edouard). Composit. de l'huile de palme, **3**, 579.

Valon (W. A.). Epurat. du gaz d'éclairage au moyen de l'oxygène, **3**, 577.

Van Nuys (T.) et Lyons (A.). Dosage de l'albumine dans l'urine, **4**, 856.

Varet (Raoul). Réact. entre les sels de Cu et les cyanures métall., **4**, 384.

Vaubel (W.). Réclamat. au sujet d'une note de M. G. Vortmann sur la react. de l'hyposulfite de sodium, **3**, 74.

Veevers (H.). *Voy.* Estcourt (E.).

Veitch (G.). Perfectionnem. dans la concentrat. de $SO^4H^2$, **3**, 669.

Veley (V. H.). Sur la vitesse de dissolut. des métaux dans les acides, **3**, 522. — Conditions de réaction entre Cu et $AzO^3H$, **4**, 362.

Vémethy (E.). Nouvel appareil pour la fabric. de $SO^3$, froid, sec et exempt de $SO^4H^2$, **3**, 669.

Vezes (M.). Sur un chloroplatinate nitrosé, **4**, 848.

Vignon (Léo). Analyse des eaux industrielles, **3**, 2. — Recherches thermochim. sur la soie, **3**, 405. — Emploi des tannins comme agents désincrustants dans les chaudières à vapeur, **3**, 410. — Dosage de l'acétone dans l'alcool méthylique et les méthylènes de dénaturation, **3**, 595. — Recherches thermochimiques sur les fibres textiles, **3**, 851.

Villon (A.). Extract. du tannin des extraits de bois de châtaignier, sumac, etc., **3**, 676. — Fabricat. des tannins décolorés, **3**, 784.

Vincent (C.). Act. de l'oxyde de plomb sur le toluène, **4**, **2**, 6.

Vincent (C.) et Delachanal. Réclamat. au sujet du dosage de l'acétone contenue dans les méthylènes, **3**, 592, 681.

Vis (G. N.). *Voy.* Claus (Ad.).

Vladesco. Produits supérieurs accompagnant l'alcool méthylique dans l'esprit de bois, **3**, 498. — Sur quelques produits provenant de la distillation du bois, **3**, 510.

Voot (Georges). Composit. des porcelaines kaoliniques, **4**, 343. — Sur les porcelaines chinoises, **4**, 613.

Voit (E.). *Voy.* Bischoff (C. A.).

Volhard (J.). Dégagem. d'O dans l'appareil de Kipp, **3**, 611. — Sur l'ac. acétone-diacétique en hydro-chélidonique, **3**, 874. — Sur l'oxychlorure de mercure et sur le dosage du Hg, **3**, 876.

Vortmann (G.). Réact. de l'hyposulfite de sodium, **3**, 72. — Dosage volumètr. du Mn. Emploi de l'électrolyse pour le dosage de $AzO^3H$, **4**, 854.

— *Voy.* Messinger (J.).

Vortmann (G.) et Blasberg (O.). Sur les sels cobaltiques octammoniés, **3**, 357.

Vortmann (G.) et Borsbach (E.). Sur les sels cobaltamine-mercuriques, **4**, 843.

Vortmann (G.) et Magdeburg (G.). Réact. de $SO^2$ sur les sels de cobaltamines, **3**, 353.

Vortmann (G.) et Morgulis (E.). Sur des sels cobaltamino-mercuriques, **3**, 355.

Vortmann (G.) et Padberg (C.). Act. de l'hyposulfite de sodium sur les sels métalliques, **3**, 350. — Act. du S. sur les solut. des sels métalliques, **3**, 352.

## W

Wache (R.). Polymérisat. de quelques nitriles, **3**, 130.

Walker (J.). Analyse des subst. organ. renfermant du Cu, **3**, 766.

Wallach (O.). Principes constituants de quelques essences, **3**, 629. — Sur les isoméries dans le groupe des terpènes, **3**, 630. — Réfract. molécul. du camphène, **3**, 634. — Sur un isomère du camphre, **3**, 757.

Wallach (O.) et Conrady (Eug.). Sur le pouvoir rotatoire de quelq. dériv. terpéniques, **3**, 635.

Waller (E.). Purificat. de l'alcool, **3**, 591.

Warington (R.). Sur la quantité d'$AzO^3H$ contenue dans l'eau de pluie tombée à Rothamsted. Analyse des eaux de pluie, **3**, 767.

Warren (H.). Analyse des alliages de Cu et Zn, **4**, 851.

— *Voy.* Bentley (W. B.).

Washburn (J. H.) et Tollens (B.). Sur le maïs et sur le saccharose cristallisé qu'on peut en extraire, **3**, 707. — Sur la présence du saccharose dans le maïs, **4**, 681.

WATEL. *Voy*. MASSIGNON.

WEGERHOFF (P.). Transposit. molécul. dans les oximes de la *p*-chlorobenzophénone, de la *p*-crésyl-phénylcétone, etc., **3**, 916.

WEICHARDT (O.). *Voy*. KEHRMANN (F.).

WEINSCHENK (E.). Etudes de synthèse minéralogique, **4**, 385.

WEISE (J.). Paranitrobenzénylamidoxime, **3**, 926.

WEISS (J.). Sur l'α et la β-homobétaïne, **4**, 573.

WELTER (A.). *Voy*. CLAUS (Ad.).

WELZEL (O.). *Voy*. CLAUS (Ad.).

WENDER (V.). Transformat. de l'acrylate d'éthyle en β-alanine, **3**, 368.

WERNER (E.). Sur les succinates de benzylammonium, **3**, 908.

WERNER (Paul). *Voy*. NOELTING. (E.).

WEYER. *Voy*. LE BEL (J. A.).

WHEELER (H. J.) et TOLLENS (B.). Sur le xylose et sur la gomme de bois, **3**, 705.

WIDMAN (O.). Contribut. à l'étude des transpositions moléculaires à l'intérieur du groupement propyle, **3**, 529. — Constitut. de l'ac. cuménylpropionique, **3**, 549. — Sur l'ac. *p*-carbohydrocinnamique, **3**, 550.

— *Voy*. SÖDERBAUM (H. G.).

WIEGMANN (D.). *Voy*. SKRAUP (Zd. H.).

WIENS (Arn.). Volumes spécif. de quelques éthers de la série oxalique, **3**, 695.

WILDE (P. de). Prépar. de HCl et de la magnésie au moyen du chlorure de magnésium, **3**, 476.

WILDERMANN (M.). Les courbes de températ. d'ébullition des corps sont fonction de leur nature chimique. Règle simple pour déterminer le point d'ébullit. des corps organ. sous pression réduite, **4**, 350; **4**, 651.

WILL (W.) et PETERS (C.). Oxydat. du rhamnose par $AzO^3H$, **4**, 519.

WILL (W.) et PINNOW (J.). Sur la météorite de Carcote, **4**, 383.

WILLCOX (B.). Appareil pour liquéfier le gaz Cl., **3**, 481.

WILLGERODT (C.) et HERMANN (B.). Sur l'*o*-*p*-dinitrophényl-phénylhydrazine, la dinitro- et la nitro-nitrosoazobenzine, **3**, 811.

WILLGERODT (C.) et KORNBLUM (A.). Ioduration des phénols, **3**, 18.

WILLGERODT (C.) et SALZMANN (H.). Sur les dériv. halogénés du toluène et de l'ac. benzoïque, **3**. 386.

WILLGERODT (C.) et WOLFIEN (R.). Sur les chloro-bromo-*p*-xylènes, **3**, 385.

WILLIAMSON (S.). *Voy*. BAMBERGER (E.).

WILSON (J.). Dosage de l'ac. acétique, **4**, 598.

WINCKLER (C.). Réduct. des composés oxygénés par le Mg, **3**, 698; **4**, 370; **4**, 835.

WINSSINGER (E.). Perfectionnem. dans la préparat. du phosphate bicalcique précipité, **3**, 491.

WISLICENUS (W.). Sur l'éther oxalosuccinique, **4**, 53.

WISLICENUS (W.) et KŒTZLE (A.). Act. du propionate d'éthyle sur le phtalate d'ethyle, **3**, 628. — Dérivés du dicétohydrindène, **3**, 653.

WITT (O. N.). Sur les cyanamines, **4**, 878.

WITTE (F. C.). *Voy*. LÉVY (S.).

WOLFF (H.). Phénylallénylétboximenitrile, **3**, 924.

WOLFIEN (R.). *Voy*. WILLGERODT (C.).

WOY (E. F. R.). Sur l'huile éthérée de Massoy, **4**, 451.

WURSTER (C.). Influence de l'acétate d'amm. sur la recherche des nitrites par la méthode de P. Griess, **3**, 160. — Réactif de $H^2O^2$, **3**, 160. — Format. des ac. azoteux et azotique dans la salive, **3**, 237.

WÜRSTL (J.). Constitut. des alcaloïdes du quinquina, **3**, 32.

— *Voy*. SKRAUP (Zd. H.).

WÜRTZ (O.). *Voy*. CLAUS (Ad.).

WWEDENSKY (W.). Act. de l'iodure d'éthyle et du Zn sur la paraldéhyde, **3**, 377.

Y

YOUNG (S.). Sur les tensions de vap. de la quinoléine. — Sur les tensions de vap. et le volum. spécif. des comp. analogues en relation avec la position de l'élément variable dans le tableau périodique, **3**, 525.

Z

ZAERTLING (R.). Dériv. de la nitro-β-naphtoquinone, **4**. 196.

ZANETTI (C. U.). Dériv. des pyrrols alcoylés, **3**, 934.

— *Voy*. CIAMICIAN (G.).

ZATTI (C.). *Voy*. CIAMICIAN (G.).

ZEISEL (S.). *Voy*. JOHANNY (G.).

— *Voy*. HERZIG (J.).

ZELINSKY (N.). Sur le méthylène-malonate d'éthyle et son produit de bipolymérisation, **4**, 34. — Sur 2 ac. diméthylglutariques symétr. isomériques, **4**, 407.

ZELINSKY (N.) et FELDMANN (M.). Sur le cyanure de diphényltriméthylène symétr. et l'ac. diphénylglutarique correspond., **4**, 127.

Zelinsky (N.) et Krapivin (S.). Sur l'isomérie des 2 acides diméthylsucciniques symétr., **3**, 721.

Zincke (Th.) Dériv. azoïques de la phényl-β-naphtylamine, **4**, 749.

Zincke (Th.) et Arzberger (H.). Combinais. azimidées, **3**, 95.

Zincke (Th ) et Campbell (C.). Combinais. azimidées, **4**, 64.

Zincke (Th.) et Cooksey (T.). Sur la tétra-chloro-α-dicétohydronaphtaline et ses produits de décomposition, **4**, 193.

Zincke (T.) et Kegel (O.). Act. du Cl sur la phloroglucine, **3**, 21; **4**, 75. — Sur la tétrachloracétone symétr., **3**, 535.

Zincke (Th.) et Küser (F.). Act. du Cl sur la pyrocatéchine et l'orthoamido-phénol, **4**, 423.

Zincke (Th.) et Schmunk (L.). Act. du Cl sur les quinoximes, **4**, 762.

Zotta (V. de). Sur le sulfhydrate de zinc, **3**, 875.

Zsigmondy (R.). Solubilités des sulfures dans le verre, **3**, 319.

Zune. Réfractomètre, **3**, 676. — Emploi du microscope et du polarimètre, dans l'analyse des beurres, **4**, 690.

Zürcher (H.). Act. des sulfocyanates métall. et de la sulfo-urée sur l'éther chloracétylacétique, **3**, 426.

Zuschlag (G.). *Voy.* Claus (Ad.).

Zuurdeeg (J.). *Voy.* Klinger (H.).

# TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOMES III ET IV, TROISIÈME SÉRIE, ANNÉE 1890, **3** ET **4**)

A

ACENAPHTÈNE. Produits d'oxydat., **3**, 919.
ACÉNAPHTYLÈNE-GLYCOL (Diacétate d'). Prépar. Propr., **3**, 919.
— (Monacétate d'). Prépar. Propr., **3**, 919.
ACÉTAMIDE (Oxéthyl-). Format. Propr., **3**, 809.
ACÉTAMIDE DIÉTHYLÉE (Phényl-). Prépar. Propr., **3**, 750.
ACÉTAMIDE DIPHÉNYLÉE (Phényl-). Prépar. Propr., **3**, 750.
ACÉTAMIDINE. Act. de l'anhydride acétique, **3**, 268.
ACÉTANILIDE (o-amido-éthyl-). Propr., **3**, 16. — Produits de transformat. dans le corps humain, **3**, 235.
— (Brom-), **4**, 216.
— (Ethyl-). Act. du chlorure de zinc, **3**, 542.
— (Méthyl-). Act. du chlorure de zinc, **4**, 744.
ACÉTATE de potassium fondu. Electrolys., **3**, 90.
— (Chlor-) de potassium. Electrolyse, **3**, 91.
— (Brom-) de potassium. Electrolyse, **3**, 91.
— (Dibrom-) de potassium. Electrolyse, **3**, 91.
ACÉTIQUE (Acide oxyphényl-). Dériv., Ethers, **3**, 553.
— (Nitrile *p*-oxyphényl-). Prépar. Propr., **3**, 553.
— (Acide). Perfectionnement dans sa fabricat., **3**, 569.
— (Ether acétyl). Dériv., **3**, 732.
— (Ether acétylbrom-). Prépar. Propr., **3**, 732.
— (Ether acétyliod-). Prépar. Propr., **3**, 732.
— (Acide acétone-di-). Format. Propr., **3**, 734. — Sels, **3**, 735.
— (Dilactone-acétone-di-). Prépar. Propr., **3**, 734.
— (Acide phényl-). Dérivés, **3**, 750.
— (Ether-thio-acétyl-). Prépar. Propr., **3**, 935.
— (Acide phtalyl-chlor-). Prépar. Propr., **4**, 195.
— (Acide). Procédé de dosage basé sur la marche de la distillat., **4**, 598.
— (Nitrile méthylpropionyl-). Action de la phénylhydrazine, **4**, 611.
— (Acide benzyldiphényl-). Prépar. Propr., **3**, 110.
— (Acide propylphényl-). Préparation. Propr., **3**, 107.
— (Combin. sodée de l'éther phénylsulfon-). Act. des éthers simples, **3**, 209. — Distillat. sèche, **3**, 210.
ACÉTONE (Di-). 1.2, mixtes. Propr., **3**, 371.
— (Tétrachlor-). Symétriq. Prépar. Propr., **3**, 535.
— Contenue dans les méthylènes. Réclamat. de MM. Vinçent et Delachanal, **3**, 592, 681.
— Dosage dans l'alcool méthylique et les méthylènes de dénaturat., **3**, 595.
— (Tétrachlor-). Symétriq. Prépar. Propr., **3**, 626. — Act. de $PCl^5$, de $AzH^3$, de CAzH, **3**, 626. — Act. de la phénylhydrazine, **3**, 627.
— (Acétyl-). Act. des aldéhydes, **3**, 674. — Act. du valéral et de l'anhydride acétique, **3**, 675.
— (Tétrachlor-). Symétr. Recherches, **3**, 739.
— Oxydat. au moyen du permanganate de potassium, **3**, 886. — Act. du formiate d'ammonium, **4**, 559. — Mixtes grasses aromat. Oxydat. par le permanganate de potassium, **4**, 577.
ACÉTONIQUES (Acides). Recherches, **3**, 93.
— (Ethers des acides β-). Condensat. avec les acides bibasiques, **3**, 98.
— (Substitut. de l'oxygène) par le groupe azoïque, **3**, 393.
— (Aldéhydes). Etudes, **3**, 885.
— (Nitriles β-). Format., **4**, 177.
— (Acides). Analogies qui existent entre ces acides et les acides sulfonecarboniques, **4**, 538.

— (Acide γ-). Constitut., 4, 678.
ACÉTOXIME. Prépar., 3, 119.
ACÉTYLACÉTIQUE (Ether-). Prépar., 3, 90. — Action sur les amidoximes, 3, 921.
— (Ether chlor-). Action des sulfocyanates métall. et de la sulfo-urée, 3, 426.
— (Ether diphénacyl-). Format. Propr., 4, 85.
— (Ether thio-). Act. de la phénylhydrazine, 4, 321.
— (Ether séléniocyan-). Prépar. Propr., 3, 263.
ACÉTYLACÉTONE. Réact. des diamines, 3, 322. — Réact. des aldéhydes, 4, 610.
ACÉTYLACÉTONE MONOCHLORÉE. Prépar. Propr., 3, 401.
ACÉTYLAZOXIMES. Préparation. Dédoublements, 3, 921.
ACÉTYLCITRIQUE (Anhydride). Act. des amines aromat., 3, 147.
ACÉTYLDEXTROSE (Penta-). Préparat. Propriétés, 3, 12.
ACÉTYLE-DICYANHYDRINE (Tétrachlorodi-). Act. de HCl, 3, 739.
ACÉTYLÈNE. Condensé par l'effluve, 4, 480.
— (Naphtyl-). Prépar. Propr., 4, 612.
ACÉTYLE (Bi-). Réduct., 3, 368. Homologues. Prépar., 3, 369.
— (Tétrachlorodi-) symétr. — Act. de la phénylhydrazine, 3, 737. — Act. de l'*o*-phénylène-diamine, de l'éthylène-diamine, de AzH³, de CAzH, 3, 738.
— (Tétrabromobi-) symétr. Prépar. Propr., 4, 272.
ACÉTYLQUINIDE (Tri-). Prépar. Propr., 3, 24.
— (Tétra-). Prépar. Propr., 3, 24.
ACIDES gras non saturés. Oxydat. par le permanganate.
— non saturés de la série aromatique. Nouvelle méthode de prépar., 3, 191.
— gras volatils. Format. dans la fermentat. ammoniacale de l'urine, 3, 233.
— biliaires. Act. antiseptique, 3, 235.
— gras libres des huiles, 3, 580.
— non saturés. Régularité dans la fixat. des combinais. halogénées, 3, 804.
— (Chlorure des) gras. Act. du propionitrile, 4, 319.
ACIDES ORGANIQUES. Méthode pour apprécier leur affinité, 3, 71.
ACONITIQUE (Triamide). Prépar. Propr., 3, 148.
— (Acide). Synthèse au moyen de l'ac. acétylène-dicarbonique, 3, 538.
ACROSE. Production avec l'aldéhyde formique, 3, 143.
— (α-). Constitut., 3, 895.
ACROSONE (α-). Prépar. Propr. Réduction, 3, 139.
ACRYLATE DE MÉTHYLE (Méthyloxéthyltétra-). Format. Propr., 3, 95.
— (Méthyloxypropyle-tétra-). Format. Propr., 3, 95.
— (α-éthyle-β-méthoxytétra-). Prépar. Propr., 3, 95.
— (Ethyléthoxytétra-). Prépar. Propr., 3, 95.
ACRYLIQUE (Acide). Produits de substit., 4, 402.
— (Acide furfur-). Dériv., 4, 736.
ADÉNINE. Recherches, 3, 239.
ADIPIQUE (Acide). Point d'ébullition à diverses pressions, 3, 727.
— (Acides β-γ et α-β-dibrom-). Prépar. Propr., 4, 554.
AIR ATMOSPHÉRIQUE. Analyse, 3, 767.
ALANINE. Act. de l'iodure d'éthyle, 3, 505.
ALBUMINE. Exempte de cendres. Prépar. et propr., 4, 92. — Décompos. par les ferments anaérobies, 4, 93. — Recherches sur les gaz qui se dégagent pendant la fermentation, 4, 95.
— d'œuf cristall. Prépar., 4, 329.
— exempte de cendres. Teneur en S, 4, 330. — Décomposit. par le bacille de l'œdème malin, 4, 330. — Dosage de ce corps dans l'urine, 4, 856.
ALBUMINOÏDES (Substances). Dosage, spécialement au point de vue du lait, 3, 228. — Précipitat., 3, 228.
— du colostrum. Sépar., 3, 230. — Dissolut. et précipitat. par les sels, 3, 238.
— (Ethers), 3, 467.
— Nouvelle réaction, 4, 92.
— (Matières). Recherches, 4, 177.
ALCALINS (Sels). Perfectionnem. dans la fabricat. au moyen des chlorures de sodium et de potassium, 3, 483.
ALCALINO-TERREUX (Oxydes). Act. par la voie sèche des méta- pyro- et orthoarséniates alcalins, 3, 348.
ALCALIS. Perfectionnem. dans la fabrication au moyen des chlorures de sodium et de potassium, 3, 483.
— volatils. Equilibres et déplacements réciproques, 4, 474.
ALCOOLS polyatomiques. Act. du borax, 3, 380. — Epurat. par l'emploi des hydrocarbures, 3, 492. — Appareil pour l'épurat. par les carbures, 3, 496.
— Dériv. benzoylés, 3, 538.
— Epurat., 3, 565.
— Bruts. Epurat., 3, 566. — Epurat. au moyen des sulfites alcalins, 3, 566.
— du commerce. Essai, 3, 567. — Purificat., 3, 591.

— primaires. Action des ac. bromhydrique et sulfurique, 4, 268.
— Transformat. en aldéhyde provoquée par le champignon du muguet, 4, 697.
Alcoolates alcalins. Act. de l'érythrite, 4, 491.
Aldéhyde (Par-). Act. de l'iodure d'éthyle et du zinc, 3, 377.
Alliages de Pb, Sn, Zn et Cd, 3, 698.
— de Cu et de Zn. — Analyse, 4, 851.
Allophanique (Acide). Dérivés, 3, 261.
Allophanyllactique (Acide). Prépar. Propr., 3, 262.
Allyliques (Acides alcoyltricarb-). Essais de prépar., 4, 491.
Aloïne. Provenant des aloès des Barbades, de Curaçao et de Natal. Recherches, 4, 454.
Alumine. Remarques sur ses fluorescences, 3, 64.
— cristall., 3, 362.
— hydratée. Réact. avec l'hydrate ferrique vis-à-vis de quelques sels ferriques ou d'aluminium, 4, 850.
Aluminium (Chlorure d'). Anhydre. Fabricat., 3, 317.
— Act. de $SO^4H^2$. Act. de $AzO^3H$, 4, 380.
Amarine. Réduct., 3, 813.
Amides. Dériv. alcoylés, 4, 36.
Amidés (Acides). Act. de l'iodure d'éthyle, 3, 503.
— (Composés diazo-) mixtes. Leurs dériv. alcoylés, 4, 663.
Amidées nitrées (Diazo-). Combin., 3, 559.
Amidines. Recherches, 3, 268. — Act. du cyanate de phényle et du phénylsénévol, 3, 271. — Act. de l'éther oxalacétique, 3, 277.
Amidoximes. Prépar. Propr., 3, 921. — Nouvelles expériences, 4, 203 et 205.
Amine (*p*.-di-). Dériv. sulfurés, 3, 223.
— (Ortho-di-). Oxydat., 3, 559.
— (Vapeurs d'). Dissociat. 3, 695.
— (Brométhyl-). Act. de l'anhydride acétique, 3, 809. — Act. du chlorure de benzoyle, 3, 809.
— (Dioxydiphényl-). Synthèse, 3, 810.
— (Orthodi-) aromat. Produits de condensat., 3, 946.
— tertiaires aromat. Act. du chlorure de thionyle, 4, 66.
— Aromat. Dériv. thionés, 4, 868.
— (Bis-diazobenzineméthyl-). Prépar. Propr., 3, 211.
— (Bis-*o*-diazoanisolméthyl-). Format. Propr., 3, 212.
— (Bis-*p*-diazotoluèneméthyl-). Format. Propr., 3, 211.
— (*p*-diazotoluène-diméthyl-). Format. Propr., 3, 211.
Amméline. Prépar., 3, 13. — Synthèses, 4, 540.
— (Phényl-). Prépar. Propr., 4, 571.
Ammoniaque (Chlorhydrate d'). Utilisat. des solutions provenant des fabriques de soude à l'ammoniaque, 3, 481. — Action du carbonate de chaux, 3, 489.
— Combin. avec les permanganates métall., 3, 499, 508.
Ammonium (Triéthylbenzyl-). Sels. Différence avec les sels de benzyletriéthylammonium, 3, 244.
— (Sulfure d'). Sépar. qualitat. des métaux précipitables, 3, 464.
— (Iodure de benzyltriéthyl-). Décomposit., 4, 104.
— (Chlorure d'). Pouvoir rotat. des dérivés de ce corps, 4, 613.
— (Chromate d') neutre. Prépar. Propr., 4, 75.
— (Bi-, tri-, tétrachromate d'). Prépar. Propr., 4, 76. — Leur union avec le chlorure mercurique. Sels formés. Prépar. Prop., 3, 78.
Amylamines. Dériv. chlorés, 3, 685.
Amylique (Alcool). Pouv. rotat. des dérivés, 3, 850.
Angélique (Acide). Dérivés. Oxychloracides, 4, 551. — Acide dioxyvalérique dérivé, 4, 552.
Aniline (Amidodiméthyl-). Mercaptan et dériv. immédiats, 3, 223.
— (Diéthyl-). Dériv. sulfurés, 3, 223.
— Emploi pour absorber le cyanogène dans l'analyse des gaz, 3, 407.
— (Noir d'). Perfectionnement dans la teinture, 3, 583.
— (Dibrom-). Prépar. Propr., 3, 748.
— (Paranitr- et parabrom-). Dériv. méthylalcoylés, 4, 684. — Dériv. éthylalcoylés, 4, 685.
— (Métanitr- et parabrom-). Dériv. méthylalcoylés, 4, 686.
— (Parabrom-) et paratoluidine. Dériv. méthylalcoylés, 4, 687.
— (Parachlor-) et paratoluidine. Dériv. méthylalcoylés, 4, 687.
— Transformat. en diphényle, 4, 748.
— (Diméthyl-). Mat. color. azoïques, 4, 758.
— Sulfonat. par le bisulfate de potassium, 4, 758.
— (Oxyéthyl-). Format. Propr., 3, 847.
— (Dioxyéthyl-). Format. Propr., 3, 848.
Aniline-thiosulfonique (Acide amidométhyl-). Propr., 3, 223.
Anilique (Acide chlor-). Produits de décompos., 3, 547.
— (Acide dibromosulf-). Prépar. Propr. Dérivés, 3, 748.
— (Acide nitrosochlor-). Prépar. Propr., 4, 72.

— (Acide nitrochlor-). Prépar. Propr., 4, 72.
Anisamine (o-). Prépar. Propr. Sels dériv., 4, 859.
Anisidine (Monométhyl-o-). Prépar. Propr., 4, 188.
Anisiques (Composés). Observat. sur les points de fusion, 3, 767.
Anisodus luridus. Principes immédiats, 4, 595.
Anisols chloronitrés. Prépar. Propr., 3, 518.
Antimoniates. Recherches, 3, 346.
Anthracène. Recherches sur les homologues, 4, 285, 532.
— (Triméthyl-). Format. Propr., 4, 532.
— Réduct., 4, 754.
Anthracène-carbonique (Acide-). Prépar. Propr. Sels, 4, 533.
Anthranilique (Ac. *m*-homo-). Dériv., 3, 643. — Prépar. Propr., 3, 644.
Anthraquinone. Recherches sur les homologues, 4, 285, 532.
(Triméthyl-). Format. Propr., 4, 532. — Dériv. nitrés, 4, 533.
Anthraquinone-carbonique (Acide-). Prépar. Propr. Sels, 4, 532.
Anthranol (Benzyldihydro-). Prépar. Propr., 4, 876.
— (Benzyl-). Prépar. Propr., 4, 877.
Antimoine (Pentachlorure d'). Déterminat. de la densité de vapeur, 3, 612.
— (Sulfates d'). Recherches, 4, 672.
Apatite (Minéraux du groupe de l'). Product. par voie humide, 4, 385.
Apiol. Recherches, 3, 648. — Oxydat., 4, 128.
Appareil pour opérer des réactions à froid et à l'abri de l'air, 4, 484.
Arabique (Acide iso-). Format., 3, 723. — Sels, 3, 724.
Aricine. Prépar. Propr., 4, 257.
Argent (Fluorure d'). Act. du chloral anhydre, 3, 244. — Act. du chloroforme, 3, 244.
— (Sels d'). Act. de l'hyposulfite de sodium, 4, 847.
— (Chromate d'). Neutre. Prépar. Propr., 3, 80.
— (Chromate d') ammoniacal. Prépar. Propr. Descript. cristallogr., 3, 80.
Argentico-cuprique (Minerai). Analyse, 4, 255.
Aromatiques (Composés). Dispersion, 3, 255.
Arsenic (Trioxyde d'). Act. des chlorures d'acides, 3, 148.
— Recherches thermiques sur les états allotropiques, 4, 238.
— (Combin. sulfurées de). Recherches, 4, 667.
— Dosage au moyen de l'appareil de Marsh, 4, 852.
Atropines actives. Prépar. Propr., 3, 939.
Azélaïque (Acide). Format., 3, 135.
Azhydre. HAz. Prépar. Propr., 4, 189.
Azimide. Recherches, 3, 96.
— (Benz-). Recherches, 3, 96.
Azimidées (Combinaisons). Recherches, 4, 64.
Azimidobenzine (Brom-). Prépar. Propr. — Sels propr. — Dériv. acétylé. Propr. Dériv. alcoylés. Prépar. Propr., 3, 97.
— (Benzyle-brom-). Prépar. Propr., 3, 97.
— (Trichlorobrom-). Prépar. Propr., 3, 98.
— (Méthyltrichlorobrom-). Format. Propr., 3, 98.
Azimidotoluène. Propr., 3, 98.
— (Méthyltrichlor-). Propr., 3, 98.
Azines. Dérivées de la tétramidobenzine, 3, 753.
— (Tétramidodiphén-). Prépar. Propr. Constitut., 3, 756.
— Format. à l'aide d'orthodiamines et de polyamines, 4, 324.
Azocuminyle (Chlorure d'). Prépar. Prop. cristallogr., 3, 206.
Azoline (*m*-méthylox-). Format. Propr., 3, 809.
Azotates. Réfract. moléculaire, 4, 823. — Nouvelle méthode de dosage, 4, 855.
Azote. Dosage dans les engrais, 3, 241, 322. (*Voy.* Hydrogène.)
— (Bioxyde d'). Prépar., 3, 611.
— Dosage sous forme d'$AzH^3$ au moyen de la chaux sodée, 4, 480. — Nouvelle réact. génér. pour sa recherche dans les subst. organ., 4, 606.
— (Peroxyde d'). Prépar. Propr., 4, 665.
Azoteux (Acide). Format. dans la salive, 3, 237.
— (Anhydride). Solidificat., 3, 345.
— (Acide). Son act. sur différentes amines et quelques composés à fonct. phénolique, 3, 805.
— (Anhydride). Prépar. Propr. Poids molécul., 4, 665.
— (Acide). Format. de ce corps et de $AzH^3$ aux dépens de Az libre, 4, 824.
Azotites. Recherches, 3, 360.
— de Na. Prépar. Propr., 3, 360.
— d'Ag. Prépar. Propr., 3, 360.
— d'Ag. ammoniacal. Prépar. Propr., 3, 360.
— de Ba. Prépar. Propr., 3, 360.
— double de K et de Ba. Prépar. Propr., 3, 360.
— double de K et d'Ag. Prépar. Propr., 3, 360.
— double de K et de Cd. Prépar. Propr., 3, 360.

— potassico-mercurique. Prépar. Propr., **3**, 360.
— potassico-cuivrique. Prépar. Propr., **3**, 360.
— Nouvelle méthode de dosage, **4**, 855.
Azotique (Acide). Formation dans la salive, **3**, 237.
— (Acide). Purificat., **3**, 670.
— (Acide). Réduction en ammoniaque. Dosage de cet acide, **4**, 458. — Dosage par le procédé Schulze-Tiemann, **4**, 600. — Emploi de l'électrolyse pour doser cet acide, **4**, 854.
— (Oxyde). Quantités de ce corps prenant naissance lors de la combust. des substances azotées au moyen de l'oxyde de cuivre, **3**, 465.
Azotomètre. Appareil pour le dosage de l'azote dans les sels ammoniacaux, **4**, 853.
Azoïques (Composés). Act. du $CS^2$, **3**, 818.
— (Combin. di-). Recherches, **4**. 747.
— (Groupe di-). Echange intramoléculaire contre un groupe phénolique, **4**, 755.
— Composés (hydr-). Act. des acides, **4**, 785.
Azoximes. Préparation. Propriétés, **3**, 920. — Nouvelles expériences, **4**, 203, 205.

**B**

Baryum (Cobaltites de). Recherches, **3**, 363.
— (Hyposulfite de). Cristaux, **3**, 74.
— (Raffinosate de). Prépar. Propr. **4**, 57.
Bases. Méthode pour apprécier leur affinité, **3**, 71.
Bec de gaz (Nouveau). **4**, 613.
Béhénique (Acide dioxy-). Format., Propr. — Sels propr., **3**, 134.
— (Acide iodo-). Prépar. Propr., **3**, 134.
— (Acide isodioxy-). Prépar. Propr., **3**, 134.
Benzaldoxime. Isomérie, **3**, 266.
— (α-). Oxydat. par l'ac. nitreux, **3**, 267.
— Format, **4**, 81.
Benzamidazophénol (*m*-). Prépar. Propr., **3**, 151.
Benzamide. (*m*-amido-). Dérivés, **3**, 151.
— (*m*-diazo-amido-). Prépar. Propr., **3**, 151.
— (*m*-hydrazine-). Prépar. Propr., **3**, 151.
— (*m*-nitrobenzoyle-*m*-amido-). Prépar. Propr., **3**, 152.
— (*m*-amido-benzoyle-amido-). Prépar. Propr., **3**, 152.
— Apparit. dans l'urine, après ingestion d'aldéhyde benzylique, **4**, 332.
— (Ethyl). Prép. **3**, 925.
— (Sélénio-). Son act. sur les acétones halogénées, **3**, 265.
Benzamidine. Act. de l'éther oxalacétique. Act. de l'éther acétomalonique, **3**, 940. — Act. de l'éther diacétosuccinique. Act. de l'éther succinylsuccinique, **3**, 941. — Act. de l'anhydride benzoïque, **3**, 270.
Benzène. Hexachloré. Act. de $AzO^3H$ fumant, **3**, 184.
— Modificat. de la formule schémat., **4**, 786.
— (Dériv. de la). Cas de métamérie, **4**, 732.
— (Hexachlorure de). Act. de l'aniline, **4**, 571.
— Et homologues monosubstitués. Dispersion, **3**, 257.
— Paradichlorée. Transformat. en son isomère méta, **3**, 186.
— Perchlorée. Act. de $AzO^3H$ fumant, **3**, 163.
— Constantes phys. des produits de substitut. halogénée, **3**, 344.
— (Méta-diazo-amidonitro-). Prépar. Propr., **3**, 560.
— (Trinitrohydrazo-). Prépar. Propr., **3**, 628.
— (Tétrabromodinitro-). Propr., **3**, 752.
— (Tétramido-). Symétr., **3**, 753.
— (Tétramido-). Produits d'oxydat., **3**, 755.
— (Dinitro et nitro-nitroso-azo-). Format. Propr., **3**, 811.
— Product., **4**, 6.
— Act. de l'anhydride camphorique, **4**, 101, 112.
— (Hexachlorure de). Isomérie, **4**, 103.
— (Tribromotrinitro-). Act. de l'éther sodium-malonique, **4**, 276.
— (Trinitrohydrazo-). Transform. en mononitrosodinitrosazobenzine, **3**, 380.
— (Di et trioxy-). Act. de KOH, **3**, 434.
— (Dioxythio-). Prépar. Propr. Dériv., **3**, 448.
— (*o*-phénylazimido-). Prépar. Propr., **4**, 747.
— (Ethyl-). Act. du chlorure d'éthylmalonyle, **3**, 161.
— (Ethyl). Dér. isomér. Remarques sur un travail de Léo Sempolowski, **3**, 547.
— (Ethyl-). Dériv. isomér., **4**, 524.
— (*m*-*p*-dioxy-éthyl-). Prépar. Propr., **4**, 525.

Benzène (Acides sulfoniques de la propyl-). Normale, 4, 529. Sels, dérivés, 4, 529.
— (Propyl-). Nitration, 3, 502.
— (Dérivés de l'allyl-). Transformat. en dériv. de la propénylbenzine. Leur dispers. et leur réfract., 4, 416.
— (Triphényl-). Dériv. nitré, 4, 609.
— (Triphényl-). Oxydat., 4, 861.
Benzénique (Noyau). Remplacement d'un élément halogène par l'aniline, 4, 58.
Benzénylamidoximes, Chloral, 3, 925. — Toluyl, 3, 925. — Ethylidène, 3, 926. — *p*-nitro, 3, 926. — Carbonate d'éthyle, 3, 926. — Chloréthylidène, *p*-nitro, 3, 927.
Benzénylamidoximebenzénylè, 4, 212.
Benzénylamidoximeoxalique (Acide). Prép., 4, 210.
Benzénylazoximephénylèthénylè, 4, 213.
Benzénylè (Chlorure de). Combinaisons avec les phénols, 4, 580; avec les naphtols, 4, 580.
— (α-naphto-). Prépar. Propr. 4, 580.
— (Pyrogallo-). Prépar. Propr., 4, 581.
— (*o*-crésol). Prépar. Propr., 4, 581. Réduction, 4, 582.
Benzénylhydrazoximes (amidobenzylidène) dérivés nitrés, 4, 215. — Phényléthylidène, 4, 213. — Propylidène, 4, 214. — Salicényle, 4, 214.
Benzhydroxamique (Acide). Act. de la phénylhydrazine, 3, 439.
Benzénylphénylimidoximecarbonylè. Prép., 3, 925.
Benzenyltoluidoxime. Prépar., 3, 925.
Benzide. (Trinitro-azoxy-). Prépar., Propr., 4, 62.
— (Trinitro-azoxy-). Blanche. Propr., 4, 63. Réduct., 4, 63.
— (Trinitro-azoxy). Jaune. Propr., 4, 63.
— (Azo-). Nitrat. et oxydation. Dérivés, 4, 63.
— (*p*-trinitrazoxy-). Prépar. Propr., 4, 64.
Benzidine. Acides sulfonés, 3. 561. Prépar. Propr., 3, 561.
Benzidine-sulfone. Prépar. Propr., 3, 561.
Benzile. (Cétazo-). Propr., 3, 394. — Combinaison avec la tétramiodobenzine, 3, 755.
— (Oximes du). Etude, 3, 917.
— Nitro-) Prépar. Propr. Ses dioximes isomères, 4, 130.
— Produits de condensat. avec l'α-acétylpyrrol, 4, 777.
Benzilmonoxime. Isomériques. Structure du groupe oxim de, 3, 949.
Benzène acéto-acétique (Amide azo-). Prépar. Propr., 3, 436.
Benzène-azammonium (Iodure de methylbenzyl-bromo-). Format. Propr., 3, 97.
Benzènedisulfonique (Acide hydrazo-). Format. Propr., 4, 523. — Sels, 4, 524.
Benzènesulfonique (Acide-*p*-éthyl-). Prépar. Propr., 4, 524. — Sels, 4, 524.
— (Acide brométhyl-). Prépar. Propr., 4, 525.
Benzoates alcooliques. Dispersion, 3, 260.
Benzoïne (Désoxy-). Act. du formiate d'ammonium, 3, 399. Sels, 3, 399.
— (Oximes de la désoxy-). Etude, 3, 917.
— (Méthyldésoxy-). Isomériques. Comparaison des deux, 4, 131.
Benzoïque (Anhydrimide-*m*-amido-. Prépar. Propr., 3, 151.
— (Anhydrimide *m*-nitro-). Prépar. Propr., 3, 152.
— (Acide). Recherche dans les substances alimentaires, 3, 321, 414.
— (Acide). Dérivés halogénés, 3, 386.
— (Acide *m*-céto-hexahydro-). Prépar. Propr. Sels, 3, 391.
— (Cyanhydrine de l'ac. céto-hexahydro-). Prépar. Propr., 3, 392.
— (Acide *o*-acétylamido-). Bromuration, 3, 430.
— (Acide *p*-propyl-). Prépar. Propr., 3, 530.
— (Aldéhyde). Isomérie des oximes, 3, 267.
— (Aldéhyde paranitro-). Condensat. avec la quinaldine, 3, 298.
— (Anhydride acéto-métanitro-). Prépar. Propr., 3, 813.
— (Acides oxy-). Act. de l'aniline sur les produits de substitut., 4, 81.
— (Acide *o*-trichloracryl-). Prépar. Propr., 4, 194.
— (Acide pentachloro-propionyl-). Prépar. Propr., 4, 194.
— (Acide *m*-hydrazo-). Act. du chlorure d'étain. — Propr. du produit, 4, 420.
— (Acide *o*-sulfo-). Dériv., 3, 207.
— (Aldéhyde). Act. de l'iodure de phosphonium, 3, 546.
— (Aldéhyde). Prod. de condensat. avec le phénol et le thymol, 3, 554.
Benzophénone (Oximes de la *p*-chloro-). Transposit. molécul., 3, 916.

Benzoyliques (Combinaisons). Recherches, 4, 87.
Benzylamines (Naphto-). Hydrogénées. Prépar. Propr., 3, 637.
— (Tri-). Etude cristallograph. du

picrate et du chloroplatinate, 4, 674.

**Benzylammonium** (Succinates de). Prépar. Propr. Dérivés, 3, 908.

**Benzyle** (Chlorure de *p*-nitro-). Dériv., 4, 81.

— (Chlorure de *p*-cyano-). Format. Propr. Dérivés, 4, 82.

— (Chlorure de *p*-cyano). Dérivés, 4, 420.

— (Acétate de). Son act. sur le Cl et le Br, 3, 27.

— (Allophanate de). Format. Propr., 3, 261.

— (Cyanure de nitro-). Propr., 3, 751.

— (Cyanure d'isonitroso-). Sels. Prépar. Propr., 3, 112.

— (Cyanure de propylbenzyl-). Prépar. Propr., 3, 107.

— (Cyanure de propyl-). Prépar. Propr., 3, 107.

— (Di). Format. des dérivés par condensat., 4, 134.

**Benzylhydroxylamine** (α-). Prépar., Propr., 3, 266.

— (α-). Oxydat., 3, 268.

— (β-). Prépar. Propr., 3, 266.

— (β-). Oxydat., 3, 268.

**Benzylique** (Alcool orthoamido-). Dériv. acétylés ; urées, thio-urées et leurs dériv., 3, 428.

— (Alcool *o*-amido-). Dérivés, 4, 289.

— (Sulfure *o*-nitro-). Prépar. Propr. Dérivés, 4, 280.

**Benzyl-strychnilium** (Chlorure de). Prépar. Propr., 3, 30.

— (Nitrate de). Propr., 3, 30.

— (Dichromate de). Propr., 3, 30.

— (Sulfocyanate de). Propr., 3, 30.

— (Chloroplatinate de). Propr., 3, 30.

— (Hydrate de). Propr., 3, 30.

**Bétaïne** (α- et β-. Homo). Prépar. Propr., 4, 573.

**Bétel**. Distillat., 3, 35.

— (Huile éthérée des feuilles de). Prépar. Propr., 3, 650.

**Bétel-phénol**. Format. Propr., 3, 35.

**Beurre**. Avantages de l'emploi du microscope et du polarimètre dans l'analyse, 4, 690.

**Biallyle** (Tétrabromures du). Format. Propr., 3, 368.

— (Alcool tétratomique dérivé du). Premier oxyde, 4, 548.

**Bilirubine**. Recherches, 4, 95.

**Bismuth**. Combinais. aromat., 3, 217.

**Bismuth-diphényle** (Bromure de). Format. Propr., 3, 217.

**Bismuthine** (Triphényl-). Propr., 3, 217.

— (*p*-tricrésyl-). Prépar. Propr., 3, 217.

— (Trixylyl-). Prépar. Propr., 3, 217.

**Biuret-dicyanamide**. Prépar., 3, 13.

**Bois** (Distill. du). Produits, 3, 510.

**Boracite**. Product. artificielle par voie humide, 4, 383.

**Borique** (Acide). Sa présence dans les végétaux, 3, 122.

— (Phosphate). Prépar. Propr., 3, 361.

**Bornéol**. Act. du sulfure de carbone, 3, 821.

**Bornylamine** (Di-). Prépar. Propr. Sels, 3, 534.

**Brassidique** (Acide). Oxydat., 3, 134.

**Brésiline**. Act. du brome. Prépar. et propr. des dériv. bromés ; leur attaque par $AzH^3$, 3, 461. — Oxydat., 3, 462. — Recherches, 4, 782.

**Brométhylamine** (Bromhydrate et picrate de). Prépar. Propr., 3, 102.

— (Bromhydrate de). Act. du sulfocyanate de potassium, 3, 102. — Condensat. avec le méthylsénévol. Propr. du produit formé, 3, 104. — Act. du cyanate de potassium, 3, 105.

— Act. du sulfure de carbone, 3, 105.

**Bromhydrique** (Acide). Prépar., 4, 365.

**Bromure** double de potassium et de magnésium. Prépar., 3, 88.

— de carbone. Formes cristallines, 3, 163.

**Butylamide** (Phényloxy-). 4, 508.

**Butylamine** (Ethyloxalate de diiso-). Format. Propr. Analyse, 4, 254.

**Butyle** (Chlorure d'iso-). Sa transformat. en présence d'$AzH^3$ aq. en vase clos à 100°, 4, 693.

**Butylique** (Alcool acéto-). Prépar. Propr., 3, 902.

**Butyrique** (Acide trioxy-iso-). Prépar. Propr., 3, 141. — Réduct., 3, 141.

— (Acide iso-). Prépar. Propr. — Sels propr., 3, 142.

— (Ac. amido-α-). Act. de l'iodure d'éthyle, 3, 503.

— (Acide γ-amido-). Prépar. Propr., 3, 687.

— (Ac. *o*-crésyl-β-imido-). Constantes physiques, 3, 551.

— (Amide tétrachloroxy-iso-) symétr. Prépar. Propr., 3, 739.

**Butyrique** (Ferment). Act. des acides minéraux, 4, 337.

C

**Cadmium** (Sulfure de). Recherches sur ses modificat., 3, 364.

— Analyse spectrale, 3, 463.
Caféine. Oxyd., 3, 13.
Calcium (Phosphure de). Prépar., 4, 365.
Campèche. Analyse. Valeur, 3, 36. — Oxydat.; valeur tinctoriale, 3, 36.
— (Bois de). Mat. extract., 4, 783.
Camphène. Réfraction molécul., 3, 634.
Camphorique (Acide). Recherches, 3, 822, 850.
Camphoroxime. Prépar. Propr., 3, 120.
Camphre. Recherches, 3, 155. — Oxydat. des dériv. chlorés et bromés, 3, 397.
— Ordinaire. Phénols sulfo-conjugués, 3, 678.
— Sur un isomère, 3, 757.
— Combinaisons avec les phénols. Dériv., 4, 724.
Cantharidine. Dérivés, 4, 135.
Caoutchoucs (Sucres de). Propr., 3, 50.
Caproïque (Acide benzoyl-δ-amido). Prépar. Prop., 3, 283.
— (Acide ω-acétyl-). Prépar. Propr. Sels, 3, 900.
Capronamide (γ-Oxy). Propr. Sels, 4, 508.
Capryle (Chlorure de). Prépar. au moyen de l'alcool caprylique saturé de HCl, 3, 68.
Carbacétique (Acide). Prépar. Propr., 3, 593.
Carballylique (Acide) isomère décrit par E. Guinochet. Prépar. Propr., 3, 723.
— (Acide acoyltricarb) préparation, 4, 757.
Carbazide (Méthylsemi). Prépar. Propr., 3, 619.
— (β-naphtylsemi). Prépar. Propr., 3, 622, 640.
— (β-naphtylsemisulfo-). Prépar. Propr., 3, 622, 640.
Carbinol (Méthyléthylpropyl-). Prépar. Propr. Ether acétique, 3, 375.
— (Diéthylpropyl-). Prépar. Propr. Ether, 3, 375.
— (Alcool pentatomique dérivé du diallyl-). Son premier oxyde, 4, 270.
— (Méthylpropyl-). Transf. en chlorure; son pouvoir rotatoire, 4, 786.
Carbimides (Thio-). Etude, 3, 912.
— (Méthylparatolylthio-). Prépar. Propr., 3, 912.
— (Méthylortho-tolylthio-). Prépar. Propr., 3, 912.
Carbodiimides. Aromat. — Produits de condensat. avec les orthodiamines, 3, 431. — Produits de condensat. 3, 946.
Carbonate neutre de zinc hydraté cristallisé. Préparat. — Descript. cristallogr. Propr., 3, 89.
Carbone (Fluorures de). Synthèse, 3, 241. — Prépar., 3, 242.
— dans les substances organ. Dosage par voie humide, 4, 856.
— (Hydrates de). Déterminat. du poids molécul., 4, 731.
— Polymérisat. par soudure d'atomes, 3, 307.
— (Composés du). Pouv. rotatoire, 3, 595.
— (Composés saturés du). Condit. d'équilibre, 3, 788.
— libre ou combiné dans le fer et l'acier. Nouveau procédé de dosage, 4, 605.
— (Sulfure de). Son act. sur la benzine azo-*p*-crésol, 3, 819. — Son act. sur la benzine azo-ps-cuménol. — Sur la benzinedisazorésorcine symétr. Sur l'hydrazone de la β-naphtoquinone, 3, 820. — Son act. sur l'hydrazone de la phénanthrènequinone, 3, 821.
— (Sulfure de). Explosion avec l'air ou l'O, 4, 602.
Carbone (Hydrates de) colloïdes. Précipitat. par les sels, 4, 330.
— (Hydrate de) cristallisable, 4, 510.
— (Ethers benzoïques des hydrates de), 4, 558.
Carbones-graphites. Leurs différents états. Leurs dérivés chimiques, 3, 336.
Carbonique (Acide). Appareil pour absorption, 3, 321.
— (Anhydride). Dosage, 4, 600.
— (Anhydride). Sépar. au moyen de l'alcool sodé, 3, 366.
— (Amides de l'ac.). Recherches, 3, 533.
— (Acide-*o*-nitrophénylbutine-ω-di-). Format. Propr., 3, 750.
— (Ac. β-pyrazol-di). Prépar. Propr., 4, 609.
— (Ac. diphényltriazol). Prépar. Propr. Ethers, 3, 281. — Sels, 3, 282.
Carbonylimidoximes, 3, 922.
Carbures (Sels de diazo-). Act. du chlorure stanneux, 3, 811.
— (Diazo-imido-). Réact., 3, 811.
Carbuvique (Acide). Sels de baryum et de calcium propr., 3, 100.
— (Acide éthyl-). Sels de baryum et de calcium propr., 3, 100.
Carminique (Acide). Hydrocarbure dérivé, 4, 757.
Carvacrol. Dériv. sulfonés. Sels, 3, 17. — Dérivés, 3, 440.
— (Bromonitroso-). Prépar. Propr., 3, 440.
Carvol. (Dériv. sulfonés du). Sels, 3, 17.
Caséine. Dosage, sépar. de l'albumine du lait, 3, 230. — Recherches sur les produits de dédoublement, 3, 468.
Cellulose. Recherche, 3, 713. — Dosage, 4, 335.

CÉRIUM (Groupe du). Recherches, 4, 659.
CÉTO-ALDÉHYDE (α-). Prépar., 3, 373.
CÉTONE (Méthyléthyl-di). Propr., 3, 369.
— (Méthylpropyl-di). Prépar. Propr., 3, 370.
— (Méthylisopropyl-di). Prépar. Propr., 3, 370.
— (Méthylisobutyl-di). Prépar. Propr., 3, 371.
— (Méthyl amyl-di). propr., 3, 371.
— (Méthylallyl-di). Prépar. Propr., 3, 371.
— (Méthylphényl-di). Prépar. Propr., 3, 372.
— (Méthylbenzyl-di). Prépar. Propr., 3, 373.
— (Ethylphényl-di). Prépar. Propr., 3, 373.
— (Ethylpropyl-). Act. de l'iodure de méthyle et du zinc, 3, 375. — Act. de l'iodure d'éthyle et du zinc, 3, 375.
— (Oximes de la *p*-crésylphényl-). Transp molécul., 3, 916.
— (Oximes de la diphénylène-), Transposit. molécul., 3, 916.
CÉTONIQUE (Acide tri). Recherches, 4, 85.
— (Ethers β-). Procédé général de synthèses, 4, 635.
— (Nitriles β-). Act. des amines aromat., 4, 642. — Act. de la phénylhydrazine, 4, 647.
CÉTOPENTÈNE (Diméthyl-). Propr., 3, 101.
— (Phényl-). Propr., 3, 102.
CHAINES FERMÉES HEXAGONALES (théorie), 4, 487.
CHALEUR DE COMBUSTION des principaux comp. azotés contenus dans les êtres vivants, 4, 230.
CHALEUR DE DISSOLUTION des pyridine, pipéridine et nicotine, 3, 9.
CHALEUR DE FORMATION de quelques amides, 4, 229.
CHALEURS DE FORMATION ET DE COMBUSTION de divers principes azotés, dérivés des mat. albuminoïdes, 4, 225.
CHALEUR DE NEUTRALISATION des pyridine, pipéridine et nicotine, 3, 10.
CHALEURS SPÉCIFIQUES des pyridine, pipéridine et nicotine, 3, 8.
CHAMBRES DE PLOMB. Construction, 4, 156. — Durée, 4, 157. — Plomb nécessaire pour la construct., 4, 159.
CHARRÉES. Extract. du S, 3, 660. — Essais industr. du procédé Miller et Opl pour l'extract. du S, 3, 663.
CHAUX (Carbonate de) produit dans la fabricat. de la soude caustique et dans la régénérat. du soufre des charrées. — Procédé de traitement, 3, 492.
CHÉLIDONIQUE (Acide hydro-). *Voy.* ACÉTIQUE (Ac. acétone-di).
CHLORAL (Hydrate de). Combin. avec l'antipyrine, 3, 498, 500; 4, 3.
CHLORALBENZÉNYLAMIDOXIME. Prép. 3, 925.
CHLORALIMIDE isomère. Poids moléculaire, 3, 675. — Isomère. Etude, 4. 101 ; 4, 785.
CHLORALIDE. Act. de $PCl^5$, 3, 743.
CHLORE. Dosage dans les hypochlorites, 3, 1. — Prépar. par le chlorure de magnésium, 3, 472, 479. — Perfectionnement dans la fabrication, 3, 480, 483, 484.
— Perfectionnement dans la fabricat. au moyen des chlorures de sodium et de potassium, 3, 483. — Perfectionnements dans la fabricat. sous forme de solut. et appareils employés à cet effet, 3, 484. — Prépar. par l'appareil de Kipp, 3, 611. — Prépar. dans les labor., 4, 364.
— (Gaz). Appareil pour la liquéfact. 3, 481.
— Son act. sur la pyrocatéchine et l'orthoamidophénol, 4, 423.
— (Acides du). Act. de la lumière, 4, 654.
CHLORHYDRIQUE (Acide). Prépar. par le chlorure de magnésium, 3, 472, 476, 479. — Dosage dans une solut. de chlorhydrate d'hydroxylamine, 3, 605.
— (Acide). Dosage dans le suc gastrique, 3, 230.
— (Gaz.) Séparat. du $SO^4H^2$ des fours à sulfate, 3, 666.
— (Acide) libre. Dosage dans le suc gastrique, 4, 91.
CHLOROFORME. Fabricat. au moyen de l'acétone, 3, 571.
CHLOROPHLOROGLUCINE. (Tri-). Format., 3, 22.
CHLOROPLATINATES NITROSÉS. Prépar. Propr. 4, 348.
CHLOROTÉTRACRYLIQUE (Acide α-méthyle-β-). Prépar. — Ether méthylique prépar., propr. — Ether propylique propr. — Ether isobutylique, propr. — Ether éthylique propr., 3, 94.
— (Acide α-éthyle-β-). Prépar. Propr. — Ether méthylique et éthylique, propr. — Ether propylique, propr. — Ether isobutylique, propr., 3, 95.
CHLOROTRICÉTOHEXAMÉTHYLÈNE (Hexa.) Format. Propr., 3, 22.
CHLORURATION dans la série aromatique. Nouvelle méthode, 3, 189.
CHLORURES doubles d'iridium et de phosphore, 4, 391.
— Recherches en présence des bromures, 4, 481.

Choroïde. Sur les matières colorantes noires de la — 3, 239.
Chromates d'uranyle et de potassium. Prépar. Propr., 4, 670.
— Prépar., 4, 786. — doubles — nouveaux, 4, 848.
Chromates mercuriques basiques. Prépar. Propr., 3, 79.
Chrome. Recherches, 3, 75. — Chaleur spécifique, 3, 80.
— (Sesquibromure de). Etats isomériques, 4, 376.
Chrysène. Synthèse, 4, 200.
— (Amido-). Prépar. 4, 435.
— Etude, 4, 872. Dériv. nitré, 4, 875.
— (Amido-). Prépar. Propr. Sels, 4, 875.
Chrysénique (Acide). Prépar. Propr. Sels, 4, 874.
— (Acide iso-). Prépar. Propr., 4, 875.
Chrysocétone. Prépar. Propr., 4, 874.
Cincholoiponique (Acide). Prépar. Propr., 3, 32.
Cinchoméronimide. Prépar. Propr., 3, 452.
Cinchoméronique (Anhydride). Prépar. Propr., 3, 452.
Cinchonicine. Oxydat., 3, 455.
Cinchonidine. Oxydat., 3, 32.
Cinchoninique (Ac. β-méthyl-). Prépar. Propr., 3, 453.
— (Ac. α-phényl-). Prépar. Propr., 3, 453.
— (Ac. α-cinnaményl-α-naphto-). Oxydat. par le permanganate de potassium, 4, 443.
Cinchoténidine. Prépar. Propr., 3, 32.
Cinnamique (Acide). Prépar. Ses homolog. Prépar., 4, 419.
— (Acide thymol-). Synthèse, 3, 439.
— (Acide p-carbo-hydro-). Prépar. Propr. Dériv., 3, 550.
— (Série). Allo-isomérie. 3, 557.
— (Acide α-naphto-). Propr. Sels, 3, 641.
— (Acide dibromo-α-naphtohydro-). Prépar. Propr., 3, 641.
— (Aldéhyde p-nitro-). Dériv., aldoxime, 3, 749.
— (Acide-iso). Extrait des alcaloïdes qui accompagn. la cocaïne, 4, 84.
— (Acide iso). Propr., 4, 419.
— (Nitrile α-phényl-). Propr., 3, 108, 109.
Cinnamylique (Acide o-). Oxydat., 4, 128.
Cire d'abeilles. Dosage des acides libres, 3, 867. — Dosage de la totalité des acides et des acides combinés, 3, 868. — Dosage des ac. non saturés de la série oléique. — Dosage des alcools, 3, 870. — Dosage des carbures, 3, 872. — Blanchiment. Composit., 4, 465.
Citraconiques (Acides oxy-). Format. Propr. Dériv., 3, 736.
— (Acide méthyl-). Prépar. Propr. Sels, 4, 39.
— (Acides). Act. de l'aniline, 4, 85.
Citrates. Prod. de distillat., 4, 734.
Citrazinamide. Constitut., 4, 330.
Coagulation. Remarques, 4, 177, 181.
Cobalt. Recherches, 3, 74.
— (Bioxyde de). Fonct., acide, 3, 363.
— (*Voy.* Nickel.)
Cobaltamine (Sels de). Act. de $SO^2$. 3, 353.
Cobaltamine-mercuriques (Sels). 4, 843.
Cobaltamino-mercuriques (Sels). Recherches, 3, 355.
Cobalteux (Hydrates) cristallisés. Reproduct., 3, 800.
Cobaltico-roséocobaltique (Sulfite). Prépar. Propr., 3, 355.
Cobaltiques octammoniés (Sels). Prépar. Propr., 3, 357.
Cocaïne. Alcaloïdes accompagn., 3, 310.
— droite. Etude, 4, 453.
— de synthèse. Produit secondaire de la prépar. industrielle, 4, 453. — Produit accessoire de la synthèse, 4, 454. — Réact. caract., 4, 471. —
— Relat. avec l'atropine, 4, 781.
Codéine (Iodométhylate de). Propr., 4, 328.
Colchicine. Constitut., 3, 459. Propr. 3, 459.
Colloïdes (Substances). Cristallisabilité, 4, 329.
Colorantes (Matières). Théories, 3, 676.
Combinaisons moléculaires. Leur étude par la méthode de Raoult, 4, 354.
Combustion sous fortes pressions, 4, 819.
Congélation (Points de) des chlorures métall., 3, 49.
Conicéine. Prépar., 3, 308.
— (γ-). Constitut., propr., 4, 293.
Conicine active. — Appendice au mémoire sur la synthèse, 3, 314.
— inactive. — Format., 4, 293.
Cotarnine. Constitut. Dérivé, 4, 444, 446. — Act. de l'iodure de méthyle, 4, 447.
Cotarnique (Acide). Propr., 4, 445.
Coumarine (Di-). Propr., 4, 48.
Coumarone. Prés. dans les goudrons de houille, 3, 959.
Crésol (Ortho-). Dériv. iodés, propr., 3, 19.
— (Para-). Dériv. iodés, propr., 3, 19.
— (Méta-). Dériv. iodés, propr., 3, 19.

— Act. de l'iode, **3**, 544.
CRÉSOL-*p*-SULFONÉ (Acide Méta-). Propr. Sels, **3**, 19.
CRÉSYLAMINE (Nitroso-phényle-*p*-). Prépar. Propr., **4**, 187.
— (Benzylidénamido-phényl). Préparat. Propr., **4**, 187.
CRÉSYLDIQUINONE (Di). Form., Propr. **3**, 21.
CRÉSYLHYDRAZINE (Méta-). Propr., **3**, 150.
CRÉSYLQUINONE (Dioxyméthyl-di). Prépar. Propr., **3**, 20.
— (Diméthyl-di). Format. Propr., **3**, 21.
CRÉSYLTRICHLORÉTHANE (Di-). Réduct., **3**, 24.
CROTONIQUES (Acides). Act. de IH., **3**, 535. — Dérivés sulfurés, **4**, 122.
CROTONIQUES-α-SUBSTITUÉS (Acides). Propr., **4**, 123.
CUIVRE (Oxychlorures de) cristall. Prépar., **4**, 100.
— (Chlorure de). Réact. spectroscop., **3**, 328.
— (Nitrate basique de) cristallisé. — Prépar, **3**, 497, 500. — Identificat. avec la gerhardtite, **3**, 500.
— (Picolate de). Distillat., **3**, 646.
— Procédé Doetsch pour l'extract. des pyrites par voie humide, **3**, 671.
— Ses condit. de réaction avec $AzO^3H$, **4**, 362.
— (Sels de). Réact. avec les cyanures métall., **4**, 384.
CUMÈNE (Iodo- pseudo-) symétr. — Réact. sous l'influence de $SO^4H^2$, **3**, 543.
— (Bromopseudo-). Symétr. Transposit. molécul. produite par $SO^4H^2$, **3**, 915.
CYANACÉTIQUE (Acide). Act. du perchlorure de phosphore, **4**, 102.
— (Acide sélénio-). Prépar. Propr., **3**, 263.
CYANACÉTONE. Prépar. Propr., **4**, 734.
— (Sélénio-). Prépar. Propr., **3**, 263.
CYANAMIDE (Dériv. de la). Prépar., **3**, 12.
— (Sulfone-). Recherches. **4**, 400.
— (Phénylsulfone-). Prépar. Propr., **4**, 400.
CYANAMINES. Classe de Mat. color., **4**, 878.
CYANANILINE. Action sur l'hydroxylamine, **4**, 206.
CYANATE (Sulfo-). Dosage, **3**, 766. — Aromat. Prépar., **4**, 418.
CYANÉTHANE (Imido-benzoyl-). Prépar. Propr., **3**, 14. — Transformat. en α-cyanéthylphénylcétone, **3**, 14.
CYANÉTHINE. Constitut. chim. Recherches sur cette base et sur ses dériv., **3**, 131.
— (Phényl-). Prop. Sels, propr., **3**, 133.
— (Phtalyl-). Prépar. Propr., **3**, 133.
CYANHYDRIQUE. (Acide carbonyl ferro-). Prépar. Propr., **4**, 397, 398.
CYANIQUES (Sulfo- et sélénio-). Composés, **4**, 392.
CYANOBENZYLINE. Prépar. Propr. Sels, propr., **3**, 131.
CYANODIAMINE (Di). Prépar., **3**, 12.
CYANODIETHYLPROPINE. Prépar. Propr., **3**, 130.
CYANODIPHÉNYLBENZYLINE. Préparat. Propr., **3**, 130.
CYANODIPHÉNYLÉTHINE. Prépar. Propr. Transformat. en oxyméthyldiphénylmiazine, **3**, 15.
CYANOGÈNE (Iodure de). Densité et point de fusion, **4**, 391.
— Produits d'addition avec quelques amidoximes, **4**, 780.
CYANOMÉTHANE (Imido- benzoyl-). Prépar. Propr., **3**, 129.
CYANOMÉTHINE. Prépar. Prop., **3**, 129, 269.
CYANOPHÉNYLHYDRAZINE (Di ). Dériv., **3**, 280.
— (Benzylidène-di). Prépar. Propr., **3**, 280. — Oxydat., **3**, 281.
CYANOPROPINE. Prépar. Propr., **3**, 130.
CYANOTRIAZOL (Diphényl-). Prépar. Propr., **3**, 281.
CYANURE de méthyle dimoléculaire. Propr, **3**, 128.
— de propyle dimolécul. Prépar. Propr., **3**, 130.
— de benzoyle dimolécul. Prépar. Propr., **3**, 131.
— double de sulfines et d'Ag. Propr., **3**, 164.
— (Tri) nouvelle série, **3**, 278.
— (Méthyldiphényltri). Prépar. Prop., **3**, 278.
— (Tri) normaux. Réclamat. de priorité pour la découverte, **3**, 280.
— (Sulfo- et ferro-). Extract. des résidus provenant de l'épurat. du gaz d'éclairage, **3**, 572.
— (Ferro-). Dosage dans les produits provenant de l'épurat. du gaz d'éclairage, **3**, 574.
— (Carbonylferro-). Prépar. Propr., **4**, 398, 399.
CYANURE DE BENZYLE. Substituabilité des atomes d'H du groupe méthylène dans le-, **3**, 106. — Recherches, **3**, 107.
— Substituabilité méthylénique dans le-, **3**, 108.
— Éthylé. Prépar. Propr., **3**, 111. —
— Act. du chlorure de benzylène, **3**, 111.
— Condensat. avec les aldéhydes et le nitrite d'amyle, **3**, 111.
CYANURE FERRIQUE. Combinais., **3**, 426.
CYANURIQUE (Acide phényliso-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 572.
CYANURTRIÉTHYLE. Propr., **4**, 319.

Cyaphénine. Synthèse, 4, 56.
Cyclamine. Prépar., 3, 676.
Cymènes. Nitro-bromés et nitro-chlorés. — Recherches, 3, 395.
— Oxydat. des dériv. chlorés et bromés, 3, 397.
— (Nitro-bromo-cymène du). Prépar. Propr., 3, 396.
— (Dinitro-bromo-cymène du). Prépar. Propr, 3, 396.
— (Nitro-chlorocymène du). Prépar. Propr., 3, 397.
— (Dinitro-chloro-cymène du). Prépar. Propr., 3, 397.
— (Bromo-cymène du). Oxydat., 3, 397.
— Chloro-cymène du). Oxydat., 3, 397.
Cymène sulfoniques nitrés (Acides). Recherches, 3, 394.
Cynurine. Propr. Format., 4, 300.
Cyperus esculentus. — (Huile grasse de). Extraction, 4, 456.

D

Dambose. Propr. ident. à l'inosite, 3, 50.
Daucus carota (Huile éthérée de). Prépar. Propr. 4, 328.
Densité de vapeur. — Appareil pour la mesure. 3, 343.
— Des corps au-dessous de leur point d'ébullit. — Déterminat., 4, 352. — Détermin., 4, 363. — Mesure, 4, 820.
Dextrine (Amylo-). — Format. Propr., 4, 682.
Dextrose. Synthèse, 3, 897.
Dextrose pentacétylé. Recherches, 4, 517.
Diacétones. Sur une nouvelle classe. Préparat. de ces composés. Propr., 3, 122.
Diacétyle. — Act. du Br, 3, 93.
— (Dibromo-). — Format. Propr., 3, 93.
— (Tétrachloro-). — Act. de $AzH^3$ et de l'éthylènediamine, 4, 55.
Diacétyle-dicyanhydrine. Propr., 3, 93.
Diamant. Etude, 4, 822.
Diastase. Act. de HFl., 4, 627.
Dipentène. Dériv., 3, 630. — Combin., 3, 632.
Dispersion des dissolut. aqueuses, 3, 419. — Dans les composés organiques (alcools de la série grasse). 4, 9; — (éthers, oxydes), 4, 614; — (ac. gras), 4, 620.
Dissociation des hydrates. Etude théorique, 4, 361.
Dissolution (Vitesse de). — de quelques minéraux carbonatés dans les acides, 3, 174.
— (Vitesse de). — du spath d'Islande dans HCl, 3, 177.
— (Vitesse de). des métaux dans les acides, 3, 522.
Distillation dans le vide, 3, 522.
— fractionnée dans le vide, 3, 522.
Distributeurs de liquides, 4, 161.
Divalolactone. Format. Propr. Sels, 4, 506.
Divinyle. Prépar., 3, 50.

E

Eau de pluie tombée à Rothamsted. — Quantité d'$AzO^3H$, 3, 767.
— Act. du Cl en présence de la lumière, 4, 654. Remarques sur l'analyse, 3, 767.
Eau industrielle et d'alimentation des chaudières à vapeur. — Analyse, 3, 2.
Eau oxygénée. Réact. caractéristique, 3, 797. — Propr., conservat., usages industr., 4, 171. — Conservat., 4, 595. — Fabricat. industrielle, 4, 595.
Ebullioscope, 3, 673, 855.
Ebullition. Relation de la fonction chimique et de la température d'-, 4, 350; 4, 651.
Egconine. Constitut., 3, 312.
— (Anhydro-). — Transformat. en pyridine, 3, 312
— (Chlorhydrate d'-). — Pouv. rotat. 3, 314.
— (Chlorhydrate d'anhydro-). Pouv. rotat., 3, 314.
Ecorce de Massoy (Huile éthérée d'). Propr., 4, 451.
Electrolytiques (Séparat.) 4, 604.
Enveloppes cellulaires végétales. Composit. chimiq., 4, 522.
Ephédrine (Pseudo-). Prépar, propr., constit. — Effets physiolog., 3, 952.
Equilibre d'un corps en trois états, 4, 355, 356, 357.
Erucique (Acide). — Oxydat. par le permanganate, 3, 134.
Erythrite. Dérivés, 3, 321, 416. — Chaleur de combustion et de format., 4, 248.
Essences. Principes constituants, 3, 629.
Etain. Recherches, 3, 527. — Séparat. d'avec le titane. Dosage, 4, 460. — Condit. de précipitation par le fer en sol. ac., 4, 851.
Ethane (Diquinoléyl-). — Symétr. Prépar. Propr., 4, 438.
— (Diphényltrichlor-). Réduct., 3, 24.
Ethénylanilidoxime. Prép. Propr., 3, 925.

Ether. Recherches sur les condit. sous lesquelles ce corps engendre $H^2O^2$. 4, 653.
Ethers. Prépar. au moyen de la fermentation, 4, 256.
— des acides non saturés. — Act. de l'éther diazo-acétique, 4, 274.
Ethylamine (Phényl). Propr., 4, 496.
Ethylaniline (O.-nitro-), Prépar. Propr., 3, 16.
— (Dinitro). Prépar. Propr., 3, 16.
— (O.-nitro-nitroso-). Propr., 3, 16.
— (O.-amido-). Propr., 3, 16.
Ethyle (Malonate d'). Act. de l'iodure d'éthyle et du zinc, 3, 376. — Act. de l'iodure d'allyle et du zinc, 3, 377.
— Phtalate d'). Act. du propionate d'éthyle, 3, 628.
— (Dianilido-succinate d'). Prépar. Propr., 3, 634.
— (Acétylacétate d'). Dériv. chloré, 3, 732.
— (Acétyle-thioacétate d'). Prépar. Propr., 3, 734.
— (Méthylène-malonate d'). Format. Propr. Son produit de bipolymérisat., 4, 34.
— (Benzénylamidoximalate d'). Propr., 4, 212.
— (Isobutyle-paraconate d'). Propr., 4. 504.
— (Propylparaconate d'). Propr., 4, 504.
— (Terpénylate d'). Propr., 4, 505.
— (Diméthyldicarboxyglutarate d'). Propr., 4, 556.
— (Diéthyldicarboxyglutarate d'). Propr., 4, 556.
— (Dipropyldicarboxyglutarate d'). Propr., 4, 556.
— (Diallyldicarboxyglutarate d'). Propr., 4, 557.
— (Triméthylène-tétracarbonate d'). Prép. Synthèse. Propr., 4, 557.
— (α-β-Diacétopropionate d'). Prép. Chaleur de combust., 3, 244.
— (α-β-Diacétylpropionate d'). Synthèse, 3, 326.
— (Allophanyllactate d'). Prépar. Propr., 3, 262.
— (Acrylate d'). Transformat. en β-alanine, 3, 368.
— (Isonitrosobutyrate d'). Prépar. Propr., 3, 120.
— (β-Éthoxy-quarténylate d'). Prépar. Propr., 3, 95.
— (Sels du phénythronate acide d'). Propr., 3, 101.
— (Diméthylthiazolcarbonate d'). Prépar. Propor., 3, 433.
Ethylène-diamine (Di). Prépar. Propr., 3, 883.
Ethylène-phénylhydrazide. Propr., 3, 742.
Ethylène-phenylhydrazine. Prépar. Propr. Sels, 3, 740.
Ethylène pseudosulfo-urée. Format. propr., 3, 103. — Act. de l'iodure de méthyle. Propr. du produit formé, 3, 104.
Ethylènepseudo-urée. Format. Propr., 3. 105.
Ethyléniques (Bases). Recherches, 3, 809.
Ethylique (Alcool nitro-). Prépar. Propr. — Action du chlorure de diazobenzine, 4, 549. — Act. de l'anhydride acétique. 4, 550.
Eucairite de la République Argentine. — Description, 4, 384.
Euxanthique. (Acide). Prépar. Propr., 4, 197.
Euxanthone (Groupe de l'). Recherches, 4, 196. — Prépar. Propr., 4, 199.
— (Iso-). Prépar. Propr., 4, 200.
Euxanthonique (Acide), 4, 199.
Evaporation. Appareil, 3, 70.
Extracteur de Soxhlet, 3, 522.

F

Fer. Dosage spectrocolorimétrique, 3, 159. — Transformat. molécul., 3, 242.
— (Bisulfure de). Cristallisat. Prépar., 3, 801.
Fermentation muqueuse. Recherches, 4, 95.
Ferreux (Hydrates). Cristallisés. Reproduction, 3, 800.
Ferrique (Oxyde). Cristall., 3, 362.
Fibres textiles. Recherches thermochimiques, 3, 851.
Fibrine. Fraîche. — Act. de CAzH., 4, 610.
Fichtélite. Propr. Densité de vap. Constit., 3, 954, 955.
Flavéique (Acide hydro-). Prépar. Propr.. 4, 56.
Fluorène. Act. de l'ac. iodhydrique et du phosphore, 4, 104.
— (Hydrures de). Format. Propr., 4, 266.
Fluorescéine (Homo-). Son identité avec l'orcine-aurine, 3, 850.
Fluoroforme. Prépar., 3, 243.
Formanilide (Sodo-). Act. du chlorure d'orthonitrobenzyle, 3, 942.
Forménique. Remarques sur la fermentation, 3, 331.
Formique (Aldéhyde benzoyl-). Prépar. Propr., 3, 373.
— (Aldéhyde-*p*-toluyl-). Prépar. Propr., 3, 374.
— (Aldéhyde). Format. synthétique, 3, 706. — Rôle dans l'assimilat. des

végétaux, 3, 713. — Dosage au moyen de AzH$^3$, 4, 462.
FORMOSE. Remarques, 3, 712.
FUCUSOL. Prépar., 3, 648.
FUMARATE (Bromo-) de potassium. Electrolyse, 3, 91.
FUMARIQUE (Acide). Isomérie avec l'acide oléique, 4, 34. — Synthèse, 4, 735.
FUMAROÏDE (Acide). Dériv. Ethers. Sels, 3, 722.
FUMIER. Expériences synthét. sur la format. et la conservat, 4, 1.
FURFUROL. Réactions, 3, 28.
— Dérivé de la glucosone. Format., 3, 137. — Dosage dans les eaux-de-vie et alcools commerciaux, 4, 787.
FUSION (Points de). Nouvel appareil pour la déterminat., 4, 363. — Des substances organiq., 4, 652.

G

GADOLINIUM. Remarques, 3, 61.
GAÏACOL (*p*-nitroso-). Prépar. Propr., 4, 189.
GALACTONIQUE (Ac. carboxy-). Format., 3, 718.
— (Ac. aldéhydo-). Prépar. Propr., 4, 521.
GALACTOSE-CARBONIQUE (Acide). Oxydat., 3, 716.
GALACTOSE PENTACÉTYLÉ. Recherches, 4, 517.
GALACTOSONE. Prépar., 3, 138.
GALLIQUE (Acide). Oxydat., 4, 587.
GAZ D'ÉCLAIRAGE. Recherches sur les résidus d'épurat., 3, 575. — Procédé d'épurat., 3, 577. — Epurat. au moyen de l'oxygène, 3, 577. — Déterminat. du soufre non combiné avec l'H., 4, 714.
GAZ. Des fours à pyrites. Refroidissement et utilisat. de la chaleur, 3, 666. — Distribut. hydraulique, 3, 849.
— Act. de l'arc électrique, 4, 814.
GAZ-VOLUMÈTRE. Appareil permettant d'éviter tout calcul de réduct. dans les lectures des vol. gaz., 4, 461.
GÉLATINE. Produits d'oxydat., 3, 234. — Relations avec l'albumine, 3, 234. — Décomposit. par les ferments anaérobies, 4, 331.
GLUCINE. Extract., 4, 377. — Son rôle vis-à-vis des bases fortes et des ac. faibles, 4, 378.
GLUCINIUM. Recherches, 4, 377; 4, 833.
— Métall. Prépar., 4, 378.
— (Sulfites de). Prépar. Propr., 4, 379.
— (Borates de). Prépar. Propr., 4, 379.
GLUCONIQUE (Acide). Prépar. Propr., 3, 707. — Transformat. en ac. mannonique, 3, 897. — Transform. en dextrose, 3, 891.
GLUCOSAMINE. Ethers benzoïques, 4, 558.
GLUCOSAZONE (Méthylphényl-). Prépar. Propr., 3, 137.
— (Phényl-). Format. propr., 3, 893.
— (i) [Phényl-]. Propr., 3, 895.
GLUCOSE. Constit., 3, 539. — Act. du chloral, 3, 708.
GLUCOSONE. Prépar. Propr., 3, 135.
— (Méthylphénylhydrazone-). Prépar. Propr., 3, 136.
— Combinaison avec l'o-toluylènediamine, 3, 137. — Réduction, 3, 138.
GLUTACONIQUE (Ether dicarboxyl-). Format. Propr., 3, 218.
GLUTARIQUE (Acide trihydroxy-). Format., 3, 716.
— (Acide diméthyl-). Symétr. isomér. Prépar., 4, 407.
— (Acide triméthyl-). Prépar. Propr., 4, 38.
— (Acide diphényl-). Symétr. Prépar. Propr., 4, 127.
— (Ether dicarboxy-). Son emploi pour la synthèse des dérivés dialcoylés de l'ac. glutarique et de composés à chaîne carbonique fermée, 4, 555.
GLUTARÈNE-IMIDODIOXIME. Prép., 4, 209.
GLYCÉRINE. Oxydat., 3, 141.
— (Monochlorhydrine de la). Act. du Na., 3, 244. — Synthèse au moyen de l'ac. hypochloreux, 3, 884. —
— Act. du S., 4, 271.
GLYCOCOLLE (Phényl-). Transformat. en indol, 3, 447.
— (α- et β-naphtyl-). Prépar. Propr., Dériv., 3, 642.
— Prépar., 3, 719.
GLYCOL (γ-pentylène-). Prépar. Propr. — Anhydride, prép. propr., 3, 535.
GLYCOLIQUE (Ethers dichloro-). Prépar. Propr., 3, 746.
— (Ether). Prépar. Propr., 3; 757.
— (Nitrile). Prépar. Propr., 4, 402.
— (Acide). Synthèse directe, 4, 402.
GLYCURONIQUE (Acide). Recherches, 3, 231.
GLYOXALINE. Isomère. Prépar. Propr., 3, 952.
GLYOXALINEDICARBONIQUE (Acide). Homologues, 4, 689.
GLYOXYLIQUE (Acide phényl-). Dérivés, 3, 750.
— (Ac. orthonitrophényl-). Isomérie chez l'hydrazone de cet ac., 4, 774.

GRAISSES solides animales et végétales. Composit., **4**, 91.
GRAISSES VÉGÉTALES. Recherches, **3**, 236.
GRAPHITIQUES (Oxydes). Chaleur de combust. et format., **3**, 340.
— (Oxyde pyro-). Chaleur de combust. et format., **3**, 340.

H

HALOÏDES (Sels). Recherche simultanee, **4**, 481.
HÉMATO-ALCALIMÉTRIE. Dosage de l'alcalinité et de la teneur en eau du sérum, **4**, 612.
HÉMATOXYLINE. Act. du Cl. **4**, 783.
HERNIARIA. Principes immédiats, **3**, 458.
HEXADÉCYLAMINE (monoéthyl). **3**, 726.
HEXANE. Diamido, **4**, 201.
HEXYLE (Iodure d'). Dériv. de la sorbite. Note prélimin., **3**, 707.
HOMOBENZÉNYLAMIDOXIMES, **3**, 928.
HOMOPHTALÈNE-AMIDIMIDOXIME. Prép. **4**, 209.
HOUILLE. Présence du Cu., **3**, 243.
HUILES non siccatives. Recherches, **3**, 320.
— De myrica acris. Recherches chimiques, **3**, 320.
HUILE D'OLIVES Composit. Oxyd. des acides volat. de. — **3**, 15. — De différentes provenances. — Analyse, **3**, 569.
HYDANTOÏNE. Nouveau mode de format., **4**, 54.
HYDRASTINE. Recherches, **3**, 758. Sels, **4**, 449.
— (Alcoyl-). Dériv., **4**, 541.
HYDRASTININE. Oxydat. par le permanganate de potassium, **3**, 758, 760. — Act. du chlorhydrate d'hydroxylamine, **3**, 759.
— (Dibromo-). Prépar. Propr., **3**, 759.
—(Iodo-iodhydrate d'). Prépar. Propr., **3**, 759.
HYDRASTININOXIME. Act. de l'anhydride acétique, **3**, 760.
— (Diacétyl.) Act. de la soude, **3**, 760.
HYDRASTIS CANADENSIS (Produit neutre de). **3**, 759.
HYDRATROPIQUE (Acide). Prépar. Propr., **3**, 111.
HYDRAZINE (Méthyl-). Prépar., **3**, 618.
— (Méthylphényl-). Son act. sur les dialdéhydes et les diacétones, **3**, 620.
— (β-naphtyl-). **3**, 622.
— (β-Butyryl-phényl-). Format. Prépr., **3**, 628.
— Prépar. au moyen de l'aldéhydate d'ammoniaque, **4**, 272.
— (Ethyle-β-naphtyl-) Prépar. Propr, **3**, 622.
— (Phényl-). Son act. sur l'ac. acétyllévulique et les combin. voisines, l'anhydride lévulinacétique et les diacétates d'aldéhydes, **4**, 679.
HYDRAZINE SODÉE (Phényl-). Prépar. Propr. Synthèses à l'aide de ce corps, **3**, 627.
HYDRAZONE (β-Phényl-). Prépar. Propr., **3**, 369.
— (α-). Prépar. propr., **3**, 370-371.
— (β-). Prépar. Propr. **3**, 370.
— (Benzilméthylphényl-). Prépar. Propr., **3**, 620.
— (Benzoylacétone-méthylphényl-). Prépar. Propr., **3**, 621).
— (Phényl-). Notices, **3**, 624.
— (Butyryl-benzylidène-phényl-). Prépar. Propr., **3**, 628.
— Act. du $CS^2$, **3**, 818. — Réduct., **4**, 495,
HYDRAZOXIME (β-α-). Prépar., Propr., **3**, 370.
— (α-β-). Prépar. Propr., **3**, 370.
— (α-). Prépar. Propr., **3**, 372.
HYDRAZOXIMES. Prép. oxydation par $MnO^4K$, **4**, 211.
HYDRINDÈNE (Di-céto-). Dériv., **3**, 653.
HYDRINDONE. Format., **3**, 655.
HYDROCARBURES ($C^8H^{16}$ et $C^9H^{18}$. Obtenus au moyen du méthylpropylcarbinol et de l'éthyldipropylcarbinol, **3**, 376.
— Produits de substitut. di- et trihalogénés des). Act. de $AzH^3$, **4**. 495.
HYDROGÈNE et azote. Dosage simultané dans les subst. organ., **3**, 466.
— (Arséniure d'). Act. de $H^2S$, **3**, 697.
— (Antimoniure d'). Act. de $H^2S$, **3**, 698. — Procédé pour reconnaître traces de ce corps dans l'arséniure d'hydrogène, **3**, 698.
— (Phosphure d'). Spontanément inflamm. — Recherches, **4**, 365.
— (Phosphure d'). Liquide. Prépar., **4**, 366. — Analyse, **4**, 367. — Décomposition par la lumière, **4**, 368. — Determin. de la densité de vapeur, **4**, 369.
HYDROGÈNE (Phosphure d'). Liquide. Point d'ébullit., **4**, 369. — Poids spécifiq., **4**, 370.
HYDROXAMIQUES (Acides). Structure. Dériv. éthylés, **3**, 612.
— (Acide benz-). Format., **3**, 614.
— (Acides aci-). Constitut., **3**, 614.

HYDROXYLAMINE. Combinais. avec les chlorures métalliq., 3, 114.
— (Chlorure de zinc bi-). Propr., 3, 116.
— (Chlorure de cadmium bi-). Propr., 3, 117.
— (Chlorure de zinc bi-). Act. de l'anhydride acétique, 3, 120.
— Structure. — Structure des dérivés amidés, 3, 612.
— (Dérivés de l'), à structure identique. Modific. phys., 3, 614. —
— Chaleur de format. et réactions, 4, 238.
HYDROXYLAMINE. Dérivés alcoylés, 4, 673.
— (α-Benzyl-). Prépar. Propr. 4, 673.
— (α-Dibenzyl-). Prépar. Propr. Sels, 4, 674.
— (β-Dibenzyl-). Prépar. Propr., 4, 674.
— (α-Benzyle-β-éthyl.). Sels. Propr., 4, 675.
— (α-Benzyle-β-diéthyl). Sels. Propr., 4, 675.
— (α-Benzyle-β-nitrobenzyl-). Prépar. Propr., 4, 675.
— (α-Benzyle-*p*-nitrobenzyl). Propr., 4, 676.
HYPOCHLORITES. Altér. sous l'influence de la lumière, 3, 1.
HYPOSULFITES. Recherches, 3, 347, 802; 4, 381, 845.
— de sodium et de plomb. Prépar. Propr., 3, 350.
— sodico-thalleux. Prépar. Prop., 3, 350.
— de cadmium. Prépar. Propr., 3, 350.
— de sodium et de cadmium. Prépar. Propr., 3, 350.
— de Na et de Zn. Prépar. Prop., 3, 350.
— ferreux et sodico-ferreux. Prépar. Prop., 3, 350.
— manganeux et sodico-manganeux. Prépar. Prop., 3, 350.
— sodico-cobalteux. Prepar. Propr., 3, 350.
— de Ni ammoniac. Prépar. Propr. 3, 350.
— Préparat., 3, 671.
— doubles de plomb et de sodium. Prépar. propr., 4, 382.
HYPOSULFATE SODICO - BARYTIQUE. Constitut., 3, 348.

I

INDAMINE (Thiosulfonate de tétraméthyl-). Conversion en bleu de méthylène, 3, 224.
— (Sulfure de tétraméthyl-). Conversion en bleu de methylène, 3, 224
— Homologues. Prépar., 3, 224.
INDAZOL. Dérivés, 4, 318.
INDÈNE (Dériv. de l'). Synthèse, 3, 652.
INDIGO. Synthèse au moyen de la bromacétanilide, 3, 130.
INDIGO MÉTHYLÉNIQUE, 4, 766.
INDIGO-INDOPHÉNOL. Cuve, 3, 583.
INDOL (Dérivés), 3, 654.
— (Dérivés phénylés). — Recherches. Sels, 3, 944.
INDOL-CARBONIQUE (Acides). Anhydrides internes. Détermination de la grand. molécul., 3, 651.
INDULINES. Constitut. Prépar. Propr. 4, 426. — Recherches, 4. 588.
INORGANIQUES (composés). Nomenclature, 3, 693.
INOSITE (β-). Prépar. Propr. Différence avec l'inosite, le matézodambose, 3, 50, 162. — Divers isomères. Leur chaleur de transformat., 4, 246.
IODE. Fabricat. par électrolyse des iodures, 3, 484.
— (Acides oxygénés de). Recherches, 3, 874.
— Act. mutuelle de ce corps et du $ClO^3K$ en présence de $H^2O$, 4, 825.
IODIQUE (Acide). Constitut. Composés. Sels, 3, 874.
IODURES doubles de Bi et de K nouveaux, 4, 849.
IRIDIUM (Bioxyde d'). Prépar.. 4, 390.
ISATOÏQUE (Acide). Synthèse, 3, 658.
ISATROPIQUE (Acide γ-). Act. de $SO^4H^2$, 3, 212.
— (Acide δ-). Act. de $SO^4H^2$, 3, 212.
ISOPROPYLMIAZINE (amidométhyl), 3, 15.
ITACONIQUE (Acide). Act. de l'aniline, 4, 85. — Act. de la *p*-toluidine, de la phénylhydrazine et de l'α-naphtylamine, 4, 87,
— (Acide phényl-). Propr. Sels, 4, 501, 503. — Act. du Br., 4, 501.

J

JAUNE INDIEN. Prépar. Analyse, 4, 197.

K

KAINITE. Nouveau procédé de trait., 4, 169. — Fabricat. du carbonate de potassium au moyen de ce corps, **4**, 170.

L

Lactames. Format. dans la série grasse, **4**, 314.
Lactique (Acide trichloro-). Act. de $PCl^5$, **3**, 744.
— (Acide éthyléno-). Recherches, **4**, 404.
— (Acide para-). Format. par la fermentat. du sucre, **3**, 804.
— (Acide). Formation par le raffinose et le saccharose à l'aide des bases, **4**, 58.
— (Acide acétyl-). Cristall., **4**, 405.
— (Ac-orthonitrométachlorophényl-β-) Prépar. Propr., **4**, 768.
— (Ferment). Act. des acides minéraux, **4**, 337.
Lactones. Dérivées des glycocolles, **4**, 52.
— (Benzylangéli-). Prépar. propr., **4**, 126, 127.
— (Benzyle-valéro-). Format. Propr. Sels, **4**, 126.
— Act. du sodium et de l'éthylate de sodium, **4**, 499.
— Act. de $AzH^3$, **4**, 507.
— (Phénylbutyro-). Act. des hydracides, **4**, 508.
— (β-oxy-γ-). Relat. avec les γ-oxy-γ-lactones, **4**, 678.
Lactoniques (Acides). Synthèse par condensat. des aldéhydes avec les acides bibas. Distillat. sèche, **4**, 37.
— (Ethers). Act. du sodium et de l'éthylate de sodium, **4**, 499.
Lactose. Oxydat. Propr. du produit formé, **3**, 144.
Lait. Dosage de la mat. grasse, **4**, 608.
Laminaria (Suc de). Product. d'un sucre, **3**, 713.
Lapachique (Acide). Dériv., **3**, 657; — **4**, 282, 283.
Lapacique (Acide). Dériv., **3**, 445.
— (Acide hydro-). Prépar. Propr., **3**, 445.
— (Oxime de l'acide). Prépar. Prop., **3**, 446.
— (Hydrazone de l'acide). Prépar. Propr., **3**, 446.
— (Acide). Constitut. des dérivés, **3**, 447.
Lapacone (Diacétyl-hydro-iso-). Prép. Propr., **3**, 445.
— (Diacétylhydro-). Prépar. Propr., **3**, 446.
— (Oxime de la). Prépar. Propr., **3**, 446.
— (Hydrazone de la). Prépar. Propr., **3**, 446.
Lépidène de Zinin. Constitut. Dériv., **3**, 648.
Lévulique (Acide). Act. du Cl. Propr. du produit formé, **3**, 94.
— (Acide). Dérivé de la glucosone. Format., **3**, 137.
— (Acide chloro-). Format. Propr., **3**, 94.
— (Acide phénylhydrazone-). Anhydride, formule, **3**, 623. — Act. de $PCl^5$, **3**, 623.
— (Acide benzylidène-). Format. Propr. Sels, **4**, 124.
— (Acide benzyle-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 126.
— (Acide acétyl-). Format. Propr., **4**, 679.
Lévulose. Synthèse, **3**, 891.
— (*i*-). Fermentat., **3**, 896.
— (Pentacétyl-). Prépar. Propr., **4**, 518.
Lévulose-carbonique (Acide). Prépar., **4**, 509.
Levure. Ferment. du sucre et autres fermentations, **3**, 470.
— de fruits. Influence sur le bouquet des boissons fermentées, **4**, 3.
— pure. Prépar., **4**, 103, 113.
Levure de bière (Extrait alcoolique de). Propriétes chimiques, **3**, 171. — Recherches sur la désassimilat., **3**, 471.
Levures de vin. Leur act. sur le moût d'orge additionné d'ac. tartrique, **4**. 3.
Lignine. Recherches, **3**, 959. — **4**, 335.
Limonène. Dérivés, **3**, 630.
Linolique. (Tétrabromure d'acide). Format., **3**, 135.
Lois de Berthollet. Essais, **4**, 612, 623.
Loi périodique. Recherches expériment., **3**, 524.
— des éléments chimiques, **3**, 690.
Lutéocobaltiques (Sels). Prépar. Propr., **3**, 355. — **3**, 356.
Lutidine (Nouvelle). Prépar. Propr. Sels, **4**, 437.

M

Magnésie. Prépar. au moyen du chlorure de magnésium, **3**, 476, 482.
Magnésium (Chlorure de). Etat actuel de la question de la décomposit., **3**, 477.
Magnésienne (Oxydes de la série). Act. par la voie sèche des différents arséniates de potassium et de sodium, **4**, 389.
Maillechort. Analyse, **3**, 762.

MALACHITE. Reproduct. artificielle, **3**, 800.
MALÉINOÏDE (Acide). Dériv. Ethers. Sels, **3**, 721.
MALÉIQUE (Imide dichloro-). Dériv., **3**, 537.
— (Acide dioxy-). Prépar. Propr., **4**, 736.
MALIQUE (Acide acétyle-trichloro- phéno-) Format. Propr., **4**, 87.
MALONIQUE (Ether-sodo-). Act. du chlorure de benzyle *o*-. cyané, **3**, 655.
— (Acide). Point d'ébull. à diverses pressions, **3**, 727.
— (Acide). Act. de l'aldéhyde *o*-. nitro-cinanmique, **3**, 750.
— (Acide *m*-xylyl-). Propr., **4**, 83.
— (Ether bromo-trinitro-phényl). Prépar. Propr. Sels, **4**, 276. — Format. Act. de $AzO^3H$. Act. de $SO^4H^2$, **4**, 277.
— (Ether acéto-). Act. de la benzamidine, **4**, 322.
MALTOSE. Oxydat., **4**, 520.
MANDRAGORE. Recherches sur les alcaloïdes, **3**, 456.
MANGANÈSE (Peroxyde de). Constitution, **3**, 4.
— (Oxydes de) naturels. Analyse, **3**, 248.
— Préparat. de l'oxyde au moyen du chlorure de manganèse et du Mg, **3**, 349.
— (Composés oxygénés du). Act. de $H^2O^2$, **3**, 401.
— (Comp. oxygénés du). Act. de $H^2O^2$, **3**, 606, 674, 677, 771.
— (Protoxyde de) hydraté. Act. de $H^2O^2$, **3**, 781.
— (Oxydes de) obtenus par voie humide. Recherches, **3**, 850. — **4**, 16.
— Nouveau procédé de dosage volumétr., **4**, 854.
— Dosage, **3**, 594.
MANGANEUX (Acide). Prépar. Prop., **4**, 16, 21.
— (Acide) anhydre. Prépar. Propr., **4**, 20.
— (Acides) hydratés. Leur act. sur les bases solubles, **4**, 24.
— (Oxyde). Act. des bioxydes hydratés, **4**, 25.
— (Acide). Vérificat. de la capacité de saturat., **4**, 25. — Son act. sur les sels métall., **4**, 26.
MANNITE (*l*-). Prépar. Propr., **3**, 864.
— (*i*-). Propr., **3**, 894. — Transform. en ac. mannonique (*i*). Act. du perchlorure de phosphore, **4**, 101.
MANNITIQUE (Série). Distinct. optique des combinais., **3**, 895. — Synthèse des sucres, **3**, 895.
MANNONIQUE (Acide). Prépar. Propr., **3**, 890.
— (*i*-) (Acide). Prépar. Propr., **3**, 894. — Dédoublement, **3**, 894.
— (*d*-) (Acide). Transformat. en ac. gluconique, **3**, 897.
MANNOSE. Prépar. Propr., **3**, 145, 714.
— (Acide-carbonique). Prépar. Propr. Transformat. en acide heptylique normal, **3**, 146. — Oxydat., **3**, [illegible] — Fermentat. Act. du chlorure d'acétyle, **3**, 891. — Synthèse, **3**, 891.
— (*l*-). Act. de la levure de bière, **3**, 893.
— (*i*-). Fermentat., **3**, 895.
MARGARINE. Fabricat., **3**, 562.
MASSOYÈNE. Propr. Dériv., **4**, 451.
MÉLAMINE. Prépar., **3**, 13; **4**, 776.
MÉLANURÉNIQUE (Acide). Prépar., **3**, 13.
MÉLASSE. Purificat., **3**, 497.
MÉLIBIOSE. Etude, **4**, 515.
MÉLITRIOSE. Produits d'inversion, **4**, 513; **4**, 515.
MEMBRANES des cellules végétales. Recherches chimiques, **4**, 334.
MÉTHANE (Diphényl). Dériv., **4**, 862.
— (Triméthylphényl). Prépar. Propr. Act. de $AzO^3H$, **4**, 864.
— (Ortho-nitro-phényltriméthyl). Propr. Dériv., **4**, 865.
— (*p*-oxyphényltriméthyl). Ether phénoliq. Prépar. Propr., **4**, 866.
MENTHOL. Act. de $CS^2$, **3**, 821.
MENTHONE gauche. Propr., **3**, 156. — droite. Prépar. Propr., **3**, 156.
— (Oxime de la) droite. Propr., **3**, 157.
— (Mélange des deux). Propr., **3**, 157.
— Comparaison avec le camphre, **3**, 157.
MENTHONOXIME gauche. Prépar. Propr., **3**, 156.
MERCAPTAL DE LA FORMALDÉHYDE (Ethyl-). Prépar. Propr. Dériv., **3**, 730.
— (Phényl-). Prépar. Propr., **3**, 731.
MERCAPTAL ISOBUTYLIQUE. Propr., **3**, 730.
MERCAPTAL PROPIONALDÉHYDIQUE (Ethyl-). Propr., **3**, 730.
MERCAPTANS (Anhydrobases des amido-) de la série grasse. Prépar., **3**, 883.
— (Méthyl-). Présence dans les gaz intestinaux de l'homme, **4**, 338.
— Aromat. Nouvelle méthode de prépar., **4**, 564.
MERCURE. Recherches de traces d'impuretés, **3**, 765.
— (Oxychlorure de). Prépar. Propr., **3**, 876.
— Dosage, **3**, 876.
— Sa présence dans des tænias rendus par un syphilitique ayant subi un traitement mercuriel, **4**, 88.
— (Sulfates de) provenant d'un four à Idria, **4**, 384.
MERCUREUX (Sels). Act. des alcalis. Propr. des précipit. produits, **3**, 90.

**Mercuriques** (Acides halogènes-). Prépar. Propr., **3**, 363.
— (Oxysulfure). Format. Propr., **3**, 364.
**Mésaconaniliquе** (Acide). Constitut., **3**, 951.
**Métacétone**. Prépar., **3**, 139.
**Méta-éléments**. (Critique des théories émises par Crookes sur les), **3**, 2.
**Métalliques** (Sels). Act. de l'hyposulfite de sodium, **3**. 350. — Act. du S, **3**, 352.
**Métaux**. Poids molécul., **3**, 690. — Leur act. sur les sol. ammoniacales des sels cuivriques, **4**, 386.
**Métaxylène**. Transformat. dans l'économie, **3**, 227.
**Météorite** de Carcote. Recherches chimiques, **4**, 383.
**Méthose**. Format., **3**, 711.
**Méthronique**. (Acide éthyl). Propr. Sels propr., **3**, 99.
— (Acide). Prépar. Propr. Sels, **3**, 99.
— (Acide méthyl-). Propr. Sels propr., **3**, 100.
**Méthyle** (Dinitrophénylacétate de). Propr., **3**, 750.
**Méthylène** (Chlorure de). Act. de la benzylamine, **4**, 573.
— (Bromure de penta-). Format., **3**, 377.
— (Bromure de tétra-). Format. **3**, 377.
— (Penta). Dériv. Transformat. en ceux de la benzine, de la pyridrine et du thiophène, **3**, 540.
— (Cyanure de diphényltri-). Symétr. Recherches, **4**, 127.
— (Groupe du bleu de). Recherches, **3**, 220.
— (Rouge de). Constitut., **3**, 223.
— (Bleu de). Format., **3**, 221.
**Méthylène-indigo** (Bidioxy-). Prépar. Propr., **4**, 766.
**Méthylique** (Alcool). Produits supérieurs accompagnant ce corps dans l'esprit de bois, **3**, 498.
— (Aldéhyde). Préparation industr., **4**, 105.
**Méthylparaconique** (Acide). Format. Propr. Sels, **4**, 38.
**Méthysticine**. Propr., **4**, 448.
**Miazine** (Oxytriéthyl-). Prépar. Propr., **3**, 130.
— (Oxyphényldibenzyl-) Prépar. propr., **3**, 131.
— (Oxy-). Note, **3**, 955.
— (Amidométhyldiphényl-). Propr., **3**, 955.
**Mica**. Act. des alcalis et des silicates alcalins, **3**, 675. — Act. de la chaux, **3**, 850.
**Minéralogiques** (Synthèses). **3**, 362; **4**, 385.
**Molybdénite**. Reproduct. artificielle, **3**, 799.
**Molybdique** (Acide oxalo-). Prépar. Propr. Sels, **3**, 365.
**Morphine** Act. de KOH, **3**, 34.
**Morpholine**. Prépar. Propr., **3**, 846.
— (Méthyl-) Prépar. Propr., **3**, 847.
**Moûts**. De malt vert et de maïs. — Filtrat. à travers le filtre Chamberland, **4**, 341.
**Mucique**. (Acide). Fermentat., **3**, 770.
— (Acide méthylpyro-), Constitut., **4**, 200.
**Muconique** (Acide dichloro-). Produits de réduct., **4**, 552.
**Muscarine**. Format. Homologues supér., **3**, 858.
**Muscles**. (Matières colorantes des-), **3**, 228.
**Myoporum platycarpum**. Résine, **3**, 958.
**Myristique** (Acide). Nouveaux dériv., **4**, 493.
— (Aldéhyde). Prépar. Propr., **4**, 494.

N

**Naphtalène**. (Formule développée), **4**, 487.
**Naphtalène** (Dioxy-). Prépar. Propr., **3**, 25.
— (Monofluoro-) (α et β). Prépar. Propr., **3**, 635.
—(Tétrachloro-α-dicétohydro-). Prépar. Propr. Ses produits de décomposition, **4**, 193.
— (Dichloro-). Dériv. Prépar., **4**, 428.
— (Trianilido- et tétranilido). Format. Propr., **4**. 591.
— Réduct., **4**, 754. — Act. du chlorure de méthyle, **4**, 757.
**Naphtalènesulfoné** (Acide fluoro-). Prépar. Propr. Sels, **3**, 635.
— (Acide nitro-) Propr. Sels, **4**, 430.
— (Acide chloro-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 430.
— (Amide nitro-). Action de IH, **4**, 753. — Dériv. amidé, **4**, 753.
**Naphtalique** (Acide nitro-) Dériv., **3**, 827.
**Naphténylamidoximes**. Dériv. acétylé, benzoylé et éthylénique, **3**, 931.
**Naphtol**. (β). Oxydat. Prépar. d'un nouvel ac., **3**, 26. — Act. de l'iode, **3**, 544.
— (Benzine-azo-). Ethers. Transformat. en dériv. de l'oxyhydroquinone, **3**, 544.
— (β.-tétrahydro-). ac. Format. Propr., **3**, 829. Sels. Dériv., **3**, 830.
— (α-tétrahydro-) ar. Format. Propr. Dériv., **3**, 831.
— (Azo-). Recherches, **3**, 905.

— (Benzoylbenzène-azo-α-). Prépar. Propr., **3**, 906.
— (β-tétrahydro-) ar. Format. Propr., **4**, 433.
— (-α-dithio-) Prépar., Propr., **4**, 871.
NAPHTOÏQUE (Acide α-oxy-). Mat. color. azoïques, **4**, 758.
NAPHTOL-ε-DISULFONÉ (Acide). Prépar. Propr., **3**, 823.
NAPHTO-QUINOLÉINESULFONIQUE (Acide-β-). Prépar. Propr., **3**, 285.
NAPHTOQUINONE (Nitro-β-). Dériv., **4**, 196.
NAPHTOQUINONE-α-OXIME. (β). Act. du Cl, **4**, 763.
NAPHTOSULTONE-SULFONÉ (Acide). Prépar. Propr., **3**, 824.
NAPHTYLAMIDO-ACÉTIQUE (Acide). Prépar. Sels, **3**, 441.
— (Acide acétyl-). Prépar. Propr. Sels, **3**, 442.
NAPHTYLAMINE. Emploi comme réactif de l'eau oxygénée en présence du sel marin, **3**, 160.
— (β-diéthyl-). Prépar. Propr. Sels. Dériv. tétrahydrogénés, **3**, 636.
— (α-β-di). Combin. avec la diazobenzine, **3**, 825.
— (Tri oxy-β-). Prépar. Propr., **3**, 827. Dérivés, **3**, 828.
— (α-). Act. de l'ac. monochloracétique, **3**, 840.
— (Azobenzol-β-). Oxydat., **4**, 66.
— (β-nitroso-α-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 191.
NAPHTYLAMINE (Tétrahydro-β-). ac. et ar. Prépar. Propr. Dériv., **4**, 431, 432.
— (Phényl-β-). Recherches sur les dériv. azoïques, **4**, 749.
— (β-). Second. Dériv. azoïques. Produits d'oxydat., **4**, 751.
— (α-). Mat. color. azoïques, **4**, 758. Sulfonat. par le bisulfate de potassium, **4**, 758.
— (Méthylthio-β-di-). Prépar. Propr., **4**, 868.
— (Ethylthio-β-di). Prépar. Propr., **4**, 869.
— (Phényl-α-et β-). Dériv. thionés, **4**, 869.
— (Thiophényl-α). Propr., **4**, 869.
— (Thio-phényl-β-). Prépar. Propr., **4**, 870.
— (Méthylthio-phényl-β-). Prépar. Propr., **4**, 870.
NAPHTYLAMINE-ε-DISULFONÉ (Acide-α-). Prépar. Propr. Sels, **3**, 823.
NAPHTYLE (Sulfures de di). Prépar., Propr., **4**, 871.
— (Sulfones de di). Prépar. Propr., **4**, 871.
NAPHTYLÈNE-CÉTONE (Oxyde de di-β). Prépar. Propr. Dériv., **4**, 283.
NAPHTYLÈNE-DIAMINE (Ortho-). Hydrogénat., **3**, 442.
— (Para-). Hydrogénat., **3**, 442.
— (Ortho-). Prépar. Propr., **3**, 442.
— (Ac. tétrahydro-o-). Prépar. Propr., **3**, 443.
— (Para-). Prépar. Propr., **3**, 444.
— (Diacétylpara-). Prépar. Propr., **3**, 444.
— (Tétrahydro-para). Prépar. Propr., **3**, 444.
— Prépar. Propr., **3**, 445.
NAPHTYLÈNE-DIAMINE 1-5-AC (Tétrahydro-). Dédoublement en ses composants optiquement actifs, **4**, 135.
NAPHTYLHYDRAZINE (β-). Dériv., **3**, 640.
— (Acétyl-β-). Prépar. Propr., **3**, 640.
NAPHTYLIQUE (Aldéhyde α-). Condensat. Act. de AzH$^3$ et de ses dériv., **3**, 640.
NAPHTYLURÉE (Chlorure de β-di). Prépar., **4**, 755.
— (β-TÉTRA). Prépar. Propr., **4**, 755.
NAPHTYLURÉE (Phénylamido-). Prépar. Propr., **3**, 442.
— (Chlorhydrate de β-di-). Prépar., Propr., **4**, 284.
— (Chlorure de β-di-). Etude, **4**, 870
— (β-tétra). Etude, **4**, 870.
NARCOTINE. Constitut., **4**, 446.
NICKEL. Recherches, **3**, 74. — Séparat. du cobalt, **3**, 594. — Act. de CO, **4**, 825.
NICOTINE. Recherches thermochim., **3**, 2.
NICOTINO-STANNEUX (Chlorhydrate). Préparat., **3**, 11.
NITRANILIQUE (Acide tolu-), Format. Propr., **3**, 381. — Sels, **3**, 381.
NITRATES. Leurs proport. dans les pluies des régions tropicales, **3**, 466. — Dans l'eau potable. Dosage colorimétrique, **3**, 763.
NITRILE. Polymérisat., **3**, 14, 128, 130.
— (Capro-). Dimolécul. Prépar. Propr., **3**, 130.
— Transformat. en éthers-imides, **4**, 858.
NITRITES. Influence de l'acétate d'ammonium sur la recherche des — par la méthode de P. Griess, **3**, 159.
— Alcalins. Prépar., **3**, 319.
NOIRS. Propriétés oxydantes et décolorantes, **3**, 786.
NOTICE sur la vie et les travaux de R. D. Silva, **3**.
NUCLÉINES préparées artificiellement au moyen de mat. albuminoïdes, **3**, 233.

O

OLÉIQUES (Acides) siccatifs, **3**, 135.
— (Série des ac.). Quelques points d'ébull., **3**, 727.

OLÉORÉFRACTOMÈTRE, 3, 499 ; 4, 2.
— Applicat. à la recherche des falsificat., 4, 105.
ORCINE. Emploi comme matière color., 4, 424.
OR. Pertes dans le grillage des minerais. Volatilité, 3, 319. — Alliages d'or et de platine. Liquation, 4, 824.
ORGANIQUES (Combinais.). Formules pour calculer le volum. molécul., 3, 696.
— (Substances) renfermant du cuivre. Analyse, 3, 766.
— (Substances). Relat. entre la compos. et le spectre d'absorpt., 3, 71.
OSAZONES. Prépar. Propr., 3, 370, 372, 373.
— (Glyoxal-méthylphényl-). Prépar. Propr., 3, 621.
OUTREMER vert. Recherches, 3, 317.
OXALÈNE-DIAMIDOXIME. Prépar. Propr., 3, 343.
OXALÈNE ANILIDOXIMAMIDOXIME, 4, 205.
OXALÈNE DIAMIDOXIME. Préparation, 4, 205.
OXALIQUE (Ethers de la série). Volumes spécifiq., 3, 696.
— (Série des acides). Quelques points d'ébullit., 3, 727.
— (Ethers alcoyl-). Prépar., 3, 745.
— (Chlorures alcoyl-). Prépar. Propr., 3, 746.
— (Ethers semi-ortho-). Prépar. Propr., 3, 747.
— (Ether acétone-). Transformat. en ac. oxytoluylique symétr., 3, 806.
OXAMIQUE (Acide) dans l'urine, 4, 403.
— (Ethers phényl-). Prépar. Propr., 3, 745.
— (Acides hydro-) de la série grasse, 4, 35.
OXANTHRANOL (Benzyl-). Constitut., 4, 765.
— (Acétylbenzyl-). Prépar. Propr., 4, 765.
— (Déhydrobenzyl-). Prépar. Propr., 4, 765.
— (Benzyl-). Prépar. Propr., 4, 876.
OXAZINE (Série de l'). Synthèses, 3, 845.
— (Triphéno-di-). Format. Propr., 4, 224.
OXIMES (Di-). Prépar. Propr., 3, 370, 372.
— (Amido- et azo-). Nouvelles expériences, 3, 920 ; 4, 203, 205, 210.
— Combin. avec l'isocyanate de phényle, 4, 219.
— Observat., 4, 867.
OXYDATION (Auto-). Théorie, 3, 344.
OXYDES les plus stables. Act. des tempér. élevées, 4, 486.
OXYGÈNE. Rendu actif par H, 3, 71.
— Dissous dans l'eau, 3, 611. — Prépar., 3, 659. — Prépar. industrielle, 3, 659. — Dissous dans l'eau. Dosage par le procédé Schützenberger, 3, 464. — Dégagement dans l'appar. de Kipp. Nouvelle méthode de dosage, 4, 457. — Prépar. au moyen du ferricyanure de potassium, 4, 596.
OXYGÉNÉS (Composés). Réduct. par le Mg, 3, 698 ; 4, 370, 835.
OZONE. Format. dans les combust. vives, 3, 879. — Appareil pour la product., 4, 596. — Peut-il se former de ce corps en abaissant la tempér. de la flamme, 4, 707.

P

PALME (Huile de). Compos., 3, 579.
PALMITONITRILE. Transform. en hexadécylamine, 3, 725.
PAPAVÉRINE. Produit d'addit. avec le bromure de phénacyle. Sels de ce produit, propr., 3, 33. — Produit d'addit. avec le chlorure d'o.-nitrobenzyle, 3, 455. Sels de ce produit. Propr., 3, 455.
— (Dérivés alcoylhalogénés de la). Act. de KOH, 4, 326.
PAPAVÉRIQUE (Anhydride). Prépar. Propr. Sels, 3, 453.
— (Acide). Propr. Oxime, 4, 327.
— (Acide pyro-). Sels. Propr. Réactions. Dérivés, 4, 327.
PARACONIQUE (Ether phényl-). Prépar. Propr., 4, 501.
— (Acide phényl-). Propr., 3, 46.
— (Acide bromophényl-). Prépar. Propr., 4, 502.
PENTANE (αω-diacétyl-). Prépar. Propr., 3, 899.
— (αω-dibenzoyl-). Prépar. Propr., 3, 899.
PARAFFINE. Dosage d'un mélange de ce corps, d'acide stéarique et de cire, 4, 787.
PENTYLAMINE. Propr., 4, 496.
PÉTROGRAPHIQUES (Recherches), 4, 456.
PÉTROLE. Recherche et dosage dans l'essence de térébenthine, 4, 606.
PHÉNANTHRIDINE. Prépar. Propr., 4, 323.
PHÉNINE (Azo-). Constitut. Propr., 4, 592.
— Tribromé. Act. de $SO^4H^2$, 3, 193.
PHÉNOL. Iodurat. en sol. ammoniacale, 3, 18.
— Act. du trichlorure de phosphore, 3, 742. — Act. des chlorures de propionyle et de butyryle, 3, 904.
— (Ethers des). Applicat. de la synthèse de MM. Friedel et Crafts, 4, 741.
— Dériv. benzoylés, 3, 538.

ıarques sur les changements isons, **3**, 434.

ıgements de liaisons, **4**, 67.

mido-). Oxydat., **3**, 16.

a substitués). Prépar. Propr., 6.

thyl-). Prépar. Propr., **4**, 525.

atomiques. Act. du borax, **3**,

nphosulfo-). Analyse. Propr., 5.

lyse volumétr., **4**, 857.

rachloro-). Prépar. Propr. Sels,

.S IODÉS. Nouvelle classe, **3**,

.IQUES. — Dérivés. Act. du ıhre, **4**, 178.

ies). Changements isomériques, 40.

.-*m*-SULFONIQUE (Acide p-éthyl-). ar. Propr., sels, **4**, 525.

.SULFONIQUE (Acide iodo-). Re- :hes, **3**, 382, 807.

OLTRICHLORÉTHANE. Pré- Propr., **3**, 435.

NE (Tétraméthyl-diamidobenzo-). v. et réact., **3**, 588.

nzo-). Dériv., **4**, 862.

éniocyanacéto-). Prépar. Propr., 63.

LACÉTIQUE (Ether bromodinitro-). ıar. Propr., **3**, 210.

LACÉTONITRILE (Di-). Prépar. ır., **3**, 110.

ızyldi-). Prépar. Propr., **3**, 110.

racrésyl-). Prépar. Propr., **3**,

ınzylcrésyl-). Prépar. Propr., 10.

LAMINE (α-amido-β-naphtylène-). v., **4**, 64.

ıidodi-). Propr. Act. de $CS^2$, **4**, — Act. de la quinone, **4**, 191.

ıitrodi-). Format. Propr. Dé- **4**, 746.

ıitrodiméthyl-amidodi-). Prépar. ır., **4**, 863.

LALLÉNYLÉTHOXIME NITRITE, **3**,

LALLÉNYLPHÉNYLURAMIDOXIME. ., **3**, 924.

LALLÉNYLAMIDOXIME CARBONATE HYLE, **3**, 924.

LALLÉNYLAMIDOXIME CARBONYLE. ., **3**, 9.5.

LBUTINE MÉTHYLCÉTONE. Déri- ıitrés, **3**, 749.

LCARBONIQUE (Ac. o- et o-di-). ar. Propr., **4**, 586.

LE (Carbonate de). Réact., **4**,

). Nouveaux dériv., **4**, 427.

ınate de). Synthèses au moyen corps, **4**, 560.

). Dériv., **4**, 585.

PHÉNYLÈNE-DIAMINE (Ethényl-o-). Prop. **3**, 16.

— (Ortho-). Oxydat., **4**, 320, 434.

— (Alcoyl-o-). Dériv., **4**, 573.

— (Diphénylamido-méthylene-o-). Prépar. Propr. Dérivés méthylé et tétranitrosé, **3**, 946.

— (β-nitrosodiphényle-m-). Prépar. du chlorhydrate de cette base. Propr., **4**, 191.

— (Di-p-tolylamido-méthylène-o-). Dériv. diacétylé, tétranitrosé, **3**, 947.

— (Para-). Oxydat., **3**, 16.

— (Tétraméthylpara-). Dérivés sulfurés, **3**, 223.

— (Para-). Dérivés sulfurés, **3**, 224.

— (Diphénylamidométhylène-ortho-). Prépar. Propr. Sels. Dériv. benzoylés, **3**, 431.

— (Diparatolylamidométhylène-ortho-). Prepar. Propr., **3**, 432.

— (Méta-). Synthèse par la résorcine et l'$AzH^3$, **3**, 810.

— (Dériv. benzoylés des). Etude, **3**, 909.

— (Benzylpara). Prépar. Propr., **3**, 909.

— (Méthoxyméthyl-p-). Prépar. Propr., **4**, 189.

PHÉNYLIQUES (Bases). Etude, **4**, 788.

— (Dérivés). Format. au moyen des éthers de l'hydroquinone, **4**, 802.

PHÉNYLHYDRAZINE. Combin. avec les sucres, **3**, 135. — Dériv. inorganiq., **3**, 808.

— (o-p-dinitrophényl-). Propr., **3**, 811.

— (Benzoyl-). Prépar. Propr. Réact., **3**, 906.

PHÉNYLHYDRAZONE (Thionylphényl-). Format. Propr., **3**, 808.

— (Thionyl-p-tolyl-). Format. Propr., **3**, 808.

— (Cantharidine-). Prépar. Propr., **4**, 135.

PHÉNYLAZOXINE (Phéno-α-). Prépar. Propr., **4**, 223.

PHÉNYLTRICHLORÉTHANE (Diamido-p-dioxydi-). Prépar. Propr., **3**, 436.

PHÉNUVATE de calcium, baryum, argent. Propr., **3**, 102.

PHÉNYLTRIAZOL (Di-). Prépar. Propr., **3**, 282.

PHLOROGLUCINE. Act. du Cl, **3**, 21; **4**, 75. — Act. de l'iodure de méthyle et de la potasse, **3**, 22.

— Act. de la phénylhydrazine, **3**, 551.

— (Triméthyl-). Format. Propr., **3**, 23.

— (Tétraméthyl-). Propr., **3**, 23. —

— (Pentaméthyl-). Format. Propr., **3**, 23.

— (Hexaméthyl-). Propr., **3**, 556. —

— Note, **4**, 74.

PHOSGÈNE. Son act. sur les orthodiamines, **4**, 316.

Phosphates. Métall. Electrolyse, **4**, 603.

Phosphate bicalcique précipité. Perfectionnement dans la fabricat., **3**, 491.

Phosphore. Act. de la lumière, **4**, 653.
— Rouge. Propriétés, **4**, 653.
— Dosage dans les phosphures d'étain, **3**, 159.
— (Oxyfluorure de). Nouvelle prépar., **4**, 260.

Phosphoreux (Acide). Oxydat. par l'hydrure de palladium, **3**, 499.
— (Anhydride). Prépar. Analyse, **4**, 658. — Propriétés. Poids moléculaire, **4**, 659. — Act. de $H^2O$, des alcalis, de l'alcool, de l'O-, **4**, 662. — Act. du Cl, **4**, 663. — Act. physiologiq., **4**, 664.
— (Acide diéthyl-). Prépar. Propr., **4**, 664.
— (Ethers). Recherches, **4**, 545.

Phosphoryle (Fluorure de). Prépar. Propr., **3**, 697.

Phosphotungstate. Acide de sodium. Prépar. Propr., **3**, 87.

Phosphotungstique (Acide). Prépar. Propr., **3**, 88.

Phtalate monométhylique (Méthyloxytéré-). Prepar. Propr., **3**, 393.

Phtalimide (Brométhyl-). Prépar. Propr., **3**, 809.
— (β-anilido-éthyl). Prép. Propr., **3**, 809.
— Substit. Leur transformat. en amines primaires, **4**, 422.

Phtalimide potassique. Son act. sur quelques combin. halogénées contenant de l'O., **4**, 128.

Phtalique (Acide oxytéré-). Produits de réduction, **3**, 390.
— (Acide tétrahydro-oxytéré-). Prépar. Propr., **3**, 390.
— (Acide benzyloxytéré-). Prépar. Propr., **3**, 393.
— (Acide chlorotéré-). Prépar. Propr., **3**, 399.
— (Acide aldéhydo-). Act. des orthodiamines, **4**, 315.

Phtaloylique (Acide diphényl-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 585.

Phytostérine. Format. Propr., **4**, 451.

Piasélénols. Prépar. Propr., **3**, 449.
— (Ethoxy-). Prépar. Propr., **3**, 449.
— (Amido-). Prépar. Propr., **3**, 449.

Piazines hydrogénées de la série aromat. Recherches, **3**, 833.

Piaziniques. Dériv., **4**, 216, 317.

Piazthiol. Prépar. Propr., **3**, 448, 450.
— (Méthyl-). Prépar. Propr., **3**, 451.
— (Nitrométhyl-). Prépar. Propr., **3**, 451.
— (Bromométhyl-). Prépar. Propr., **3**, 451.

Picræna excelsa. Recherches sur les principes immédiats, **4**, 594.

Pinacoline-β (Benzo-). Constitut., **4**, 470.

Pinacone. Produit secondaire de la prépar., **4**, 690.

Pinol. Prépar. Propr., **3**, 757. — Dériv., **3**, 758.

Pipécoline (α-). Oxydat., **3**, 282.
— (Benzoyl-α-). Prépar. Propr., **3**, 282.
— (α'-oxy-α-). Prépar. Propr., **3**, 283.

Pipérazine (Paradiamidodiphényl-).
— Recherches, **3**, 832.
Transform. en mat. color., **3**, 300.
— (Monoaci-). Prépar. Propr., **3**, 835.
— (α-γ-diaci-). Prépar. Propr., **3**, 835.
— (Diphényl-α-γ-diaci-). Ses homologues, **3**, 836.
— (Diphényl-α-γ-diaci-). Prépar., **3**, 837. — Dédoublement, **3**, 839.
— (Diphényl-α-δ-diaci-). Format. Propr., **3**, 837, 838.
— (α-β-diaci-). Recherches, **3**, 839. —
— Réact. singul. accompagnant leur format., **3**, 839.
— (Diphényl-α-β-diaci-). Format. Propr., **3**, 839.
— Caractères, **3**, 840.
— (Phényl-α-δ-diacé-). Format. Propr. **3**, 840.

Pipérideine. Prépar. Dériv., **3**, 302.
— (Di-). Prépar. Constitut. Act. du phénylsénévol, **3**, 304.
— Constitut. **3**, 304.
— (Di-). Act. de HCl, **3**, 306. — Act. de l'anhydride acétique, **3**, 307. — Act. du sulfure de carbone. Réduct. Oxydat., **3**, 307.

Pipéridine. Act. du bromure de chaux, **3**, 306.
— (γ-Truxylpipéridate de). Prépar. Propr., **3**, 817.
— (Paranitrophényl-β-méthyl-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 770.

Pipéridiques (Acides truxil-). Prépar. Propr. Acides α et β, **3**, 817.
— (Bases). Etude, **4**, 769.
— (Bases β-méthyl-). Etude, **4**, 770.

Pipéridiques oxygénées (Bases). Synthèse, **3**, 937.

Platinates. Alcalins et alcalino-terreux cristallisés. Format., **3**, 363.

Platine (Mousse de) très active. Prépar., **4**, 351.

Platinique (Chlorure). Prépar. Prop., **3**, 365.

Plomb. (Phosphites et pyrophosphites de). Prépar. Propr., **4**, 375.
— (Hyposulfite de). Prépar. Propr., **4**, 382.
— Composés nouveaux, **4**, 849.
— Dosage par l'ac. phosphomolybdique, **3**, 852.
— Dosage dans les déchets métallurg., **3**, 463.

— (Fours à). Produits cristallins accidentels, **3**, 703.
— (Peroxyde de). Son act. sur quelques subst. organiques en sel alcal., **3**, 805.
Poids moléculaire des mélanges en solut., **4**, 485.
— (Des liquides). Relations théoriques, **3**, 51.
Poids spécifique des mélanges isomorphes, **4**, 353.
Points de fusion de quelques corps gras et de leurs mélanges, **3**, 195.
Points de solidification de quelques corps gras et de leurs mélanges, **3**, 195.
Porcelaines kaoliniques. Composit., **4**, 343.
Porphyrine (Hémato-). Recherches, **4**, 95.
Potasse. Perfectionnement dans la fabrication, **3**, 483.
— Caustique. Présence du vanadium, **3**, 766.
Potassium (Tétrathionate et pentathionate de). Prépar. Propr., **4**, 656, 657.
— (Tri et tétrachromate de). Prépar. Propr., **4**, 77.
— (Chromates de). Leur union avec le chlorure mercurique. Sels formés. Prépar. Propr., **3**, 79.
— (Malonate acide de). Propr., **4**, 492.
— (Quadromalonate de). Propr., **4**, 492.
— (Quadroxalate de). Propr., **4**, 492.
— Ferricyanure de). Nouveau procédé de fabricat., **4**, 597. — Nouveau procédé pour l'analyse volum., **4**, 598.
— (Chlorate de). Influence des différents oxydes sur sa décomposit., **4**, 363.
— (Prussiate jaune de). Fabricat., **3**, 585.
— Point d'ébull., **3**, 345.
— (Permanganate de). Act. de l'hydrogène arsénié, **3**, 346.
— (Sels organiques). Electrolyse, **3**, 90.
Pouvoir dispersif. Spécifiq. des dissol. aqueuses, **3**, 424.
Pouvoir réfringent moléculaire des sels, **3**, 162, 200.
Primuline. Fabricat., **3**, 43.
Propiolique (Acide). Prod. de substit., **4**, 402.
Propionate (α-Bromo-) de potassium. Electrolyse, **3**, 91.
Propionique (Acide dichloro-). Prépar. Propr., **4**, 103.
— (Acide cuményl-). Constitut., **3**, 549.
— (Acide β-naphtyl-). Prépar. Propr., **3**, 641.
— (Acide-α-naphtyl-β-bromo-). Prépar. Propr., **3**, 641.
— (Acide α-phénylsulfone-). Prépar. Propr., **4**, 80.
— (Acide-α-phénylsulfone-α-bromo). Prépar. Propr., **4**, 80.
— (Acide dipyrogallo-). Propr., **4**, 424.
— (Acide benzoyl-). Format. Propr. Sels, **4**, 502.
— (Aldéhydes para- et méta-). Prépar. Propr., **4**, 739.
Propionique bichlorée (Aldéhyde). Recherches. Prépar. Propr., **3**, 402.
Propionitrile (α-Dichloro-), solide. Poids moléculaire, **4**, 320.
Propionyle tétrachloré (Chlorure de). Prépar. Propr., **3**, 744.
Propylamine. Format. Dérivés, **3**, 881.
— (Phényl). Propr., **4**, 496.
Propyle (Iodure d'iso-). Son act. sur $AzH^3$ aq. en proport. équimolécul., à la températ. ambiante, **4**, 340. — A 100°, **4**, 632. — Vers 140°, **4**, 634. — Au-dessus de 100°, **3**, 690.
Propylène (β-Di). Prépar. Propr., **3**, 499.
— (β-Bi-). Prépar. Propr., **4**, 30.
Propylique (Alcool) normal. Combinais. avec le chlorure de calcium, **3**, 803.
— (Alcool acéto-). Prépar. Propr., **3**, 902.
Psilomémanes. Analyse, **3**, 243, 248.
Ptomaïne. Extraite de l'urine dans un cas de maladie infectieuse, **4**, 333.
— Présence dans l'urine pendant la cystinurie, **3**, 469.
Purpuréocobaltiques (Sels). Prépar. Propr., **3**, 356.
Pyranilporoique (Acide). **3**, 951.
Pyrazol. Synthèse, **4**, 435.
— (Az-phényl-). Dériv., **4**, 780.
Pyrazol-carbonique (Acide phénylméthyl-). Prépar. Propr., **3**, 624.
Pyridazone (Phényl-méthyl-). Prépar. Propr., **3**, 623.
— (Phénylméthyl-éthoxyl). Prépar. Propr., **3**, 624.
Pyridine. Relat. avec la quinoléine, l'isoquinoléine et les alcaloïdes, **4**, 592.
— Prétendue format. à l'aide de l'amido-azo-naphtaline, **3**, 284.
— Combin. avec les sels de mercure, **4**, 292.
— (Acides *o*-dicarbonés de la). Recherches, **3**, 452.
— (Mono- et dibromo-). Prépar. Propriétés, **3**, 645.
— (Tétraméthyldihydro-). Act. de l'iodure de méthyle, **3**, 933.
— (Diphényl-). Point de fusion, **3**, 944.
— (Dérivés de la) obtenus à l'aide de

l'aldéhyde propionique et de ses combinais. avec l'$AzH^3$, **4**, 436.
PYRIDINE-CARBONÉS (Acides). Distil. sèche des sels, **3**, 646.
PYRIDINE-CARBONIQUE MONOSULFONÉ (Acide β-phényl-). Prépar. Propr., **3**, 285. — Sels, **3**, 286.
PYRIDINECÉTONE (Acides carbonés des α- et β-phénylène-) obtenus par l'oxydat. de naphtoquinoléines, **4**, 442.
PYRIDINEPHÉNYLÈNECÉTONESULFONIQUE (Acide β-). Prépar. Propr. Sels, **3**, 286.
PYRIDIQUE (Série). Synthèses d'acides. Alcools, **4**, 201.
— Dérivés obtenus avec l'aldéhyde propionique et l'aldéhyde propionique-ammoniaque, **4**, 294.
PYRIDIQUES OXYGÉNÉES (Bases). Synthèse, **3**, 937.
PYRIMIDINES. Recherches, **3**, 268, 272, 940.
— (Benzylméthyloxy-). Prépar. Propriétés, **3**, 275.
— (Benzyldiméthyloxy-). Prépar. Propr., **3**, 275.
— (Benzylméthyléthyloxy-). Prépar. Propr., **3**, 276.
— (Benzylméthylbenzyloxy-). Prépar. Propr., **4**, 276.
— (Benzylphényloxy-). Prépar. Propriété, **3**, 276.
— (Phénylméthyloxy-). Prépar. Propr., **3**, 276.
— (Diméthyloxy-). Prépar. Propr. Sels, **3**, 273.
— (Diméthyléthyloxy-). Format. Propriétés, **3**, 274.
— (Methylphényloxy-). Prépar. Propr., **3**, 274.
— (Ethylméthyloxy-). Prépar. Propr., Sels, **3**, 274.
— (Ethyldiméthyloxy-). Prépar. Propr., **3**, 275.
— (Ethylméthyléthyloxy-). Prépar. Propr., **3**, 275.
— (Ethylphényloxy-). Prépar. Propr., **3**, 275.
— (Oxy-). Format., **3**, 272.
— (Phénylméthyloxy-). Format., **3**, 272.
— (Phényldiméthyloxy-). Prépar. Propr., **3**, 276.
— (Phénylméthyléthyloxy-). Prépar. Propr., **3**, 277.
— (Phénylméthylbenzyloxy-). Prépar. Propr., **3**, 277.
— (Diphényloxy-). Prépar. Propr., **3**, 277.
PYRIMIDINE-CARBONIQUE (Acide phényloxy-). Prépar. Propr., **3**, 278.
— (Acide benzyloxy-). Prépar. Propr., **3**, 278.
— (Amide phényloxy-). Prépar. Propr., **3**, 278.
PYRITE. Attaque dans un courant d'O, **3**, 764. — Nouvelle méthode d'analyse, **3**, 764.
PYROCATÉCHINE (Phtaléine de la). Prépar. Propr., **3**, 551.
PYROGALLOL. Act. de l'aldéhyde éthylique. Purificat. du produit. Propriétés, **3**, 864.
— (Acides thio-sulfo-carboniques du). Recherches, **4**, 74.
PYROÏQUE (Acide pyranil-). Constitut., **3**, 951.
— (Lactone pyranil-) de Reissert. Identité avec la citraconanile, **4**, 314.
PYRONE DICARBONIQUE (Ether éthoxyl-), **3**, 218.
PYRROL (Transformat. en tétraméthylènediamine, **3**, 844.
— Substit. — Act. de l'hydroxylamine, **4**, 201. — Act. de l'acétone, **4**, 778.
— Nouveau procédé de synthèse de dériv. de ce corps, **4**, 779.
— (C-Méthyl-). Prépar. Propr., **3**, 841.
— (C-Diméthyl-). Prépar., **3**, 842.
— (α-β'-Diméthyl-). Propr., **3**, 842.
— (Diméthyl-) de l'huile de Dippel, **3**, 842-843.
PYRROLS ALCOYLÉS. Dérivés, **3**, 935.
PYRROL-CARBONIQUES (Acides). Anhydrides internes, déterminat. de la grand. molécul., **3**, 651.
PYRROL-α-CARBONIQUES (Acides nitro-). Prépar. Propr., **3**, 933.
PYRROLIDINE (2-méthyl-). Recherches, **3**, 840.
— (Diméthyl-). 2-5. Propr., **4**, 497. — Combin. avec l'iodure de méthyle, **4**, 774.
PYRROLIDONE. Dérivés. Prépar. et Propr., **3**, 932; **4**, 318.
— (5-Méthyl-). Prépar. Propr., **4**, 498. — Nitrosamine, **4**, 498. — Sa transformat. en valérolactone, **4**, 499.
PYRROLINE (Benzoyltrioxybenzamido-). Propr., **3**, 437.
— Prépar. Sels, **3**, 934.
PYRUVIQUE (Acide). Act. de $PCl^5$, **3**, 94.
— (Acide phényl-). Synthèse, **4**, 531.

Q

QUARTÉNYLIQUES OXY-ALCOYLÉS (Ethers). Etude, **4**, 554.
QUASSIA AMARA. L. Recherches sur les principes immédiats, **4**, 594.
QUÉBRACHITE. Propr., **3**, 51.
QUERCÉTINE. Dérivés, **4**, 129.

QUERCITE. Études. — Oxydat., **3**, 715.

QUINALDINE (Ortho-amido-). Condensation, **3**, 291.

— (Ortho-amido-). Prépar., **3**, 287.

— (Meta-amido-). Condensat. avec la glycérine et $SO^4H^2$, **3**, 287. — Propr. des produits formés, **3**, 289.

— (Méta-amido-). Prépar., **3**, 287.

— (β-Naphto-). Prépar. Sels. Nitration. Oxydat., **3** 291.

— (Trichloroxyéthylidène-β-naphto-). Prépar. Propr., **3**, 294.

— (Amidobenzylidène-). Prépar. Propr., **3**, 298.

— (Paroxybenzylidène-). Prépar. Propr., **3**, 299.

QUINALDINE-ACRYLIQUE (Acide méta-). Prépar. Propr., **3**, 296.

— (Acide méta-) isomère. Prépar. Propr. Sels, **3**, 296.

— (Acide). Act. du chloral, **3**, 298.

— (Acide méta-). Oxydat., **3**, 298.

QUINALDIQUE. (Aldéhyde méta-). Prépar. Propr. Sels. — Prépar. de prod. de condensat. avec la quinaldine, **3**, 297.

— (Hydrazine de l'aldéhyde). Prépar. Propr. Sels, **3**, 297.

— (Aldéhyde méta-). Oxydat., **3**, 298.

QUINAZOLINE (m-tolu-). Dériv., **3**, 643.

— (Dérivés de la). Synthèse, **3**, 942.

— (β-Methyl-δ-oxy). Dériv. nitrés et chlorés, **4**, 593.

QUINÉTHONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels. Propr., **3**, 232.

QUINETINE. Prépar. Propr., **3**, 30.

QUINICINE. Oxydat., **3**, 455.

QUINIDINE. Oxydat., **3**, 32.

QUININE. Oxyd., **3**, 30.

QUINIQUE (Acide). Deriv. acétylés, **3**, 24.

— (Chlorhydrate d'ac. tétrahydro-). Format. Propr. Sels, **4**, 296.

QUINOÏDINE. Produits d'oxydat., **4**, 326.

— Formule de constitution, **4**, 487. — Tens. de vap., **3**, 525. — Recherches, **3**, 946.

— (Iodo-). Recherches, **3**, 382.

— (Iodo-). Sur la seconde, **3**, 807.

— Réduct. des dérivés, **3**, 300.

QUINONES HALOGÉNÉES. Act. des alcalis et d'$AzH^3$, **3**, 20.

— (Tétrahydro-). Act. des dériv. chloronitrés aromat., **3**, 301. — Transformat. en quinoléine, **3**, 302.

— Nouveaux produits de réduct., **4**, 438.

— Halogénées. Act. des alcalis et de $AzH^3$, **4**, 69.

— Recherches sur les dériv. hydrogénés, **4**, 295.

· (Tetrahydro-). Format. de mat. color. au moyen de ce corps, **4**, 770.

— (m-Dichloro-). Prépar. Propr. Dériv., **4**, 70.

— (γ-Bromo-). Recherches. Dériv. nitrés, **3**, 226.

— (Chloro-p-diacétamido-). Prépar. Propr., **4**, 72.

— (Chloro-p-diamido-hydro-). Prépar. Propr. Dérivés, **4**, 72.

— (m-Bromo-). Recherches sur les 2, **3**, 453.

— (Amido-). Etude, **4**, 421.

— (Diamidohydro-). Ethers, **4**, 441.

— (o-a-Dibromo-). Prépar. Propr. Sels. Dériv. bromés, **4**. 301.

— (o-p-dibromo-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 302.

— (o-m-Dibromo-). Prépar. Propr. Dériv., **4**, 302, 303.

— (P-γ-Dibromo-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 303.

— (A-γ-Dibromo-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 304.

— (M-γ-Dibromo-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 304.

— (γ-Bromo-). Acides sulfoniques, **4**, 304.

— (a-Bromo-). Acides sulfoniques, **4**, 305.

— (a-Nitro-p-bromo). Prépar. Propr. Oxydat., **4**, 307.

— (x-Bromo-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 307. Dérivés nitrés, **4**, 308.

— (Dioxy-). Prépar. Propr. Dériv., **3**, 555.

— (Tribromo-). Prépar. Prop., **4**, 310.

— Act. du sulfate de cuivre, **4**, 311.

— (Nitrodioxy-). Prépar. Propr., **3**, 555.

— (Orthocyano). Prépar., **3**, 302.

— (Chloro-p-dioxy-). Prépar. Propr., **4**, 71.

— (o-oxy-). Alcoylation, **4**, 297. — Dérivés, **4**, 298.

— (p-Dioxy-p-). Act. du chlorhydrate d'hydroxylamine, **4**, 281.

— (Nitroso-o-oxy-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 298.

— (Dioxy-). Ethers, **4**, 441.

— (Dichloramido-oxy-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 299.

— (Diamidohydro-). Prépar.. Propr., **3**, 555.

— (Dibromo-o-oxy-). Prépar. Propr., **4**, 310.

— (β-Diamidodiéthylhydro-). Oxydat., **4**, 441.

— (Diméthylhydro-). Nitrat., **4**, 442.

— (Paraméthoxydioxydihydro-). Prépar. Propr., **4**, 766.

— (p-Diphényldi-). Prépar. Prop., **3**, 372.

— (Hydrotolu-). Dériv. nitrés, **3**, 381.

— (Acétyldinitrotoluhydro-). Prépar. Propr., **3**, 382.

— (Diacétyldinitro-toluhydro-). Prépar. Propr., **3**, 382.

— (Nitro-amido-toluhydro-). Prépar. Propr., **3**, 382.
— (*p*-Bromo-*o*-tolu-). Prépar. Propr., **3**, 946.
— (Tétrahydro-*p*-bromo-*o*-tolu-). Prépar. Propr., **3**, 946.
— (*m*-Iodotolu-). Prépar. Propr., **3**, 384.
— (Py-αβ-diméthyl-). Format. Propr., **3**, 295.
— (Thymo-). Dériv., **3**, 440.
— (Ethylène-di-). Prépar. Propr., **3**, 299.
— (β-Oxy-α-nitro-naphto-). Prépar. Propr., **3**, 827.
QUINOLÉINE (Iso-). Propr., **3**, 29.
— (Oximes de la phénanthrène-). Transposit. molécul., **3**, 916.
— (Phénanthrène-). Oximes, **3**, 948.
— (Naphto-). Réduct., **3**, 300.
— (Chryso-). Prépar. Propr., **4**, 873.
QUINOLÉINE-α-CARBONIQUE (Aldéhyde orthoparadiméthyl-). Prépar. Propr., **4**, 770.
QUINOLÉINE-ANASULFONIQUE (Acide pseudo-). Transform. en ac. paraquinoléinesulfonique, **3**, 302.
QUINOLÉINE-CARBONIQUE (Acide naphto-). Prépar. Propr. Sels, **3**, 293. — Distillat., **3**, 294.
QUINOLÉINE-DIACRYLIQUE (Acide α-méta-). Prépar., **3**, 298.
QUINOLÉINE-DISULFONIQUE (Ac. *o*-oxy-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 300 311.
QUINOLÉINEQUINALDINE (Ethylène-). Prépar. Propr., **3**, 299.
QUINOLÉINE-*a*-SULFONIQUE (Acide *o*-oxy-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 309.
— (Bétaïne-*o*-oxy-). Prépar. Propr., **4**, 309.
— (Acide bromo-*o*-oxy). Prépar. Propr., **4**, 310.
— (Acide-*o*-bromo-). Prép. Prop., **4**, 310.
— (Acide-*o*-chloro-). Prépar. Propr., **4**, 310.
QUINOLÉINE-SULFONIQUE. (Acide-*p*-bromo-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 306.
— (Acide *o*-oxy). Prépar. Propr. Sels, **4**, 299.
— (Acide-α-bromo-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 308.
— (Acide *p*-oxy). Prépar. Propr. Sels, **4**, 455.
QUINOLÉIQUES (Dérivés). Format. au moyen de l'ac. isatique, **3**, 453.
— (Sels doubles). Descript., **4**, 311.
— (Noyau). Format., ses rapports avec la constitut. de la benzine, **4**, 312.
QUINOLÉYLMÉTHÉNYLAMIDOXIME, **4**, 203.
QUINONEDIOXIME (P-xylo-). Prépar. Propr., **4**, 188.
— (Méthoxy-). Prépar. Propr., **4**, 190.
QUINONE-IMIDES. Etude, **4**, 421.
QUINONE-MONOXIME (*m*-iodotolu-). Prépar. Propr., **3**, 384.
QUINONOXIME. Act. du Cl., **4**, 762.
QUINOXALINE. Dérivée de la tétramidobenzine, **3**, 753.
— Provenant de la bromacéto-phénone et de l'orthocrésylène-diamine constitut., **4**, 222.
— (Tétraphényldi-). Propr., **3**, 755.
— (Méthylphényltolu-). Prépar. Propr., **3**, 372.
— (Diméthyldioxydi-). Prépar. Propr., **3**, 755.
— (Diamidodiphényl-). Propr., **3**, 755.
— (Tétraméthyldi-). Prépar. Propr., **3**, 754.
— (Diméthylamido-). Prépar. Propr., **3**, 754.
QUINQUINA. Recherches sur la constitut. des alcaloïdes, **3**, 454.

**R**

RAFFINOSE. Act. de la chaux, **3**, 163, 413. — Extract. des mélasses, **3**, 593. 682. — Combin. avec les bases, **3**, 707; **4**, 56. — Interverti. Act. de la phénylhydrazine, **4**, 57.
RAYONS SOLAIRES. Concentrat. en vue de faciliter les réactions chimiques, **4**, 484.
RAYONS ULTRA-VIOLETS. Absorption, **4**, 733.
RÉACTIFS. Concentrat., **3**, 761.
RÉFRACTOMÈTRE, **3**, 676.
RÉSORCINE. — Act. de l'iode, **3**, 544. — Act. de la phénylhydrazine, **3**, 551. — Act. du chloral, **3**, 849, 861. — Act. de l'anhydride acétique sur le produit, **3**, 863.
— (Chlorodiamido-). Prépar. Propr., **4**, 73.
— (Chlorodinitro-). Prépar. Propr., **4**, 73.
— (Dinitro-). Dérivés, **4**, 73.
— (Acides thiosulfocarboniques de la). Recherches, **4**, 74.
Mat. color. dérivées, **4**, 424.
RHAMNODIAZINE. Prépar. Propr., **3**, 142; **4**, 509.
RHAMNOSE. Oxydat. par $AzO^3H$, **4**, 519.
RHAMNOSONE. Prépar., **3**, 138.
RHODIUM. Compos. de quelques sels doubles, **4**, 833.
— (Azotites doubles de). Recherches, **4**, 809.
RICINÉLAÏDIQUE (Acide). Oxydat., **3**, 134.
RICINOLÉIQUE (Acide). Oxydat. par le permanganate de potassium, **3**, 904.
ROSANILINE. Synthèse au moyen des

amido-benzo-phénones et des amines aromat. en présence des agents chlorurants, **3**, 44.
— (Tétraéthyl-α-naphtyl-*p*-). Prépar., **3**, 44.
— (Tétraméthyldibenzyl-*p*-). Prép., **3**, 44.
— (Tétraéthyldibenzyl-*p*-). Prépar., **3**, 44.
— (Pentaméthyl-α-naphtyl-*p*-). Prépar. **3**, 44.
— (Hexaméthyl-*p*-). Prépar., **3**, 45.
— (Hexaéthyl-*p*-). Prépar., **3**, 45.
— (Triméthyl-triphényl-*p*-). Prépar., **3**, 45.
Rosaniline. Résumé des procédés de synthèse par l'act. des halogènes sur les amines aromat., **3**, 45.
Roséocobaltique (Sulfite). Prépar. Propr., **3**, 355.
— (Sels). Prép. Propr., **3**, 356, 357.
Rosinduline. Constitut. Prépar. Propr., **4**, 588.
— (Ethyl-). Prépar. Propr., **4**, 589.
— (Phényl-). Prépar. Propr., **4**, 589.
— (*p*-Crésyl-). Prépar. Propr., **4**, 590.
— (Triméthylphényl-). Prépar. Propr., **4**, 590.
— (Naphtyl- et isonaphtyl-). Prépar. Propr., **4**, 590.
Ruthénium. Poids atomique, **3**, 345.

S

Saccharique (Ac. méta-). Nouveaux faits, **3**, 718.
— (Dilactone de l'ac. diacétylméta-). Prépar. Propr., **3**, 718.
Saccharose. Cristallisée. Extract. du maïs, **3**, 707.
— Sa présence dans le maïs, **4**, 681.
Safrol. Constit. chim., **3**, 649.
Salicylaldéhyde (Azobenzine-). Prépar. Propr., **3**, 154.
Salicylaldéhyde-*m*-azobenzinesulfonique (Acide). Prépar. Propr. Sels propr., **3**, 153.
Salicylaldéhyde-*p*-azobenzine-sulfonique (Acide). Sels. Prépar. Propr., **3**, 153.
Salicylamide (Azobenzine-). Propr. Réduct., **3**, 154.
Salicylamide-*p*-azobenzinesulfonique (Acide). Prépar. Propr., **3**, 154.
Salicylamine. Prépar. Propr. Sels, **4**, 859, 860.
Salicylique (Aldéhyde). Dérivés azoïques, **3**, 153.
— (Alcool). Dériv. azoïques, **3**, 153.
— (Amide). Dériv. azoïque, **3**, 153.
— (Alcool azobenzine-). Prépar. Propr., **3**, 154.
— (Acides). Dérivés azoïques, **4**, 154.
— (Acide azonitrobenzine-). Propr. Sels propr., **3**, 155.
— (Acide-α-azonaphtaline-). Format. Propr., **3**, 155.
Salicylique (Acide). Dériv. sulfonés. Sels, **3**, 440. — Act. du trichlorure de phosphore, **3**, 742.
— (Composés). Observat. sur les points de fusion, **3**, 767.
— (Acide phényl-). Prépar. Propr. Sels. Dériv. nitré, **4**, 582.
— (Acide amido-). Prépar. Propr., **3**, 151.
Salicylonitrile. Action de l'hydroxylamine, **4**, 203.
Salins (Hydrates). Dissociat. Etat de l'eau combinée, **3**, 694.
Sang. Chaleur dégagée par l'act. de l'O, **3**, 332. — Recherches sur la mat. colorante, **4**, 832.
Sativique (Acide). Formation, **3**, 135.
Scopolia atropoides. Etude, **4**, 454.
Sels. Recherches nouvelles sur leur stabilité relative, tant à l'état isolé qu'en présence de l'eau, — sels d'aniline, **4**, 241.
Sélénazol. Recherches, **3**, 263.
— (μ-phényle-α-méthyle-). Prépar. Propr., **3**, 265.
Sélénazol-β-carbonique (Acide α-méthyle-μ-phényl-). Ether. Prépar., Propr., **3**, 265.
Sélénazylamine (α-méthyl-). Sels. Prépar. Propr., **3**, 264.
— (α-phényle-). Sels. Prépar. Propr., **3**, 264.
— Prépar. Propr., **3**, 264.
Sélénazylamine-carbonique (Acide α-méthyle-). Sels. Prépar. Propr., **3**, 265.
Sélénhydantoïne. Format. Propr., **3**, 265.
Sélénieux (Acide). Act. physiologique, **3**, 216.
Sélénium (Chlorures de). Densités de vap., **3**, 245, 677. — Recherches, **3**, 783. — Dissociat., **3**, 784.
— (Tétrachlorure de). Dissociat., **4**, 178.
Sélénocyaniques (Composés). Recherches, **3**, 263.
Sélénurée. Son act. sur les acétones halogénées, **3**, 264.
Sel marin sur la flamme bleue, **3**, 328.
Séminose. Format. Propr., **3**, 714.
Sénévols. Act. de l'hydroxylamine, **3**, 844.
Silicates. Analyse, **4**, 460.
Silice. Cristall., **3**, 362.
Silicium (Composés du). Recherches. Dérivés, **3**, 903.

SODIUM. Points d'ébullit., 3, 345. — Abaissem. du point de solidific. causé par l'addition d'autres métaux, 3, 692.
— (Carbonate de), cristallisé. Obtention directe, 3, 316.
— (Carbonate de). Nouvel hydrate, 3, 801.
— (Oxysulfarséniates de). Prépar. Propr., 4, 667.
— (Sulfarséniate de). Réact. avec les solut. métall., 4, 669.
— (Phénoxyacrylate de). Act. de AzH³ et des bases organ., 3, 268.
— (Hyposulfite de). Sa réact. vis-à-vis des ac. et des sels, 3, 72, 74.
— (Raffinosate de). Prépar. Propr., 4, 57.
— (Benzénylamidoximeglycolate de). Propr., 4, 216.
— (Erythrate de). Prépar., 4, 490.
— (Isobutylate de). Act. de l'iodoforme, de l'iodure de méthylène et de l'iode, 4, 546.
SOIE. Recherches thermochimiques, 3, 405.
SOLANÉINE. Prépar. Propr., 3, 957.
SOLANIDINE. Prépar. Propr. Sels, 3, 957.
SOLANINE. Prépar. Pror., 3, 956.
SOLANUM TUBEROSUM. Bases contenues dans les germes, 3, 956.
SOLUTION. Constitution, 4, 821.
SOUDE. Perfectionnement dans la fabric., 3, 483.
— Leblanc. Purificat. et séparat. sous forme d'AzH³ des cyanures qu'elle renferme, 3, 485.
— A l'ammoniaque. Remarque sur le procédé de fabricat., 4, 165.
— caustique; cristal isat., 4, 824.
SOUFRE. Valence, 3, 616. — des composés organiques. Oxyd., 4, 250.
— Octaédrique obtenu en partant de l'ac. sulfhydrique, 4, 822.
SPECTRES de renversement. Remarques, 3, 59.
STACHYS TUBERIFERA (Tubercules de). Principes azotés extraits, 4, 512.
STANNIQUE (Acide méta-). Son act. sur les oxydes de Bi et de Fe, 3, 527.
— (Sulfure). Prépar. Propr., 3, 527.
— (Acide sulfo-). Prépar. Propr., 3, 527.
STÉARIQUE (Acide β-isotrioxy-). Prépar. Propr., 3, 134.
— (Acide dioxy-). Prépar., 3, 135, 724; 4, 55. - Dérivés, 4, 55.
STÉRÉOCHIMIQUES. Recherches, 4, 730.
STILBAZOLINE (β-éthyl-α-). Format. Propr. Dérivés. Oxyd., 3, 215.
STILBÈNE (p-dioxy-). Prépar. Propr., 3, 435.
— Prépar., 4, 2.
STYLOPHORON DIPHYLLUM (Racine de). Alcaloïdes, 4, 455.
STYROL (α-β-Dibenzoyl-). Recherches, 3, 648.
STACHYOSE (Interversion du), 4, 511.
STRYCHNINE. Recherches, 3, 30, 400.
SUCCINAMIDE (Mono- et dibenzyl-). Prépar. Propr., 3, 909.
SUCCINAMIQUE (Acide benzyl-). Prépar. Propr., 3, 908.
SUCCINANILE (Anilido-). Prépar. Propr., 3, 634.
SUCCINATE (Bromo-) de potassium. Electrolyse, 3, 91.
— (Dibromo-) de potassium. Electrolyse, 3, 91.
SUCCINATE DIÉTHYLIQUE (Anilido-). Prépar. Propr. Sels, 3, 634.
SUCCINÈNE DIAMIDOXIME, 4, 207.
SUCCINÈNE IMIDODIOXIME, 4, 208.
SUCCINIMIDE (Bromo-). Prépar. Propr., 3, 633.
— (Benzyl-). Prépar., propr., 3, 908.
— (Acide). Point d'ébull. à diverses pressions, 3, 727.
— (Acide). Dériv. monosubstitués, 4, 32.
— (Acide anilido-). Dériv., 4, 633.
— (Acide). Act. du chloral, 4, 40. — Act. de l'aldéhyde propylique, 4, 41. — Act. de l'aldéhyde butylique, 4, 42. — Act. de l'aldéhyde isobutylique, 4, 43. — Act. de l'aldéhyde amylique, 4, 44. — Act. de l'œnanthol, 4, 45. — Act. de l'aldéhyde salicylique, 4, 48. — Act. de l'aldéhyde anisique, 4, 50.
— (Ether oxalo-). Prépar. Produits de décompos., 4, 53. — Act. de la phénylhydrazine, 4, 54.
— (Acides diméthyl-) dissymétr. Nouveau mode de format., 4, 406, 409.
— (Acides méthyl-, éthyl- et diméthyl-) dissymétr. Recherches, 4, 408.
— (Acides diméthyl-) symétriq. Dériv., 3, 719.
— (Acide antidiméthyl-). Prépar., Propr. Sels. Dériv., 3, 720.
— (Acide paradiméthyl-). Dériv., 3, 720.
— (Acides diméthyl-). Isomérie des 2 acides, 3, 721.
— (Acides diméthyl-) symétr. Relat. avec l'ac. pyrocinchonique, 4, 412.
— (Acides éthyl-, méthyl-, triméthyl-symétr. — Diéthyl.-symétr. et dissymétr. — Ethyldiméthyl-). Recherches, 4, 412.
— (Acide tétraméthyl-). Prépar. Propr., 4, 33.
—(Acide tétraméthyl-). Format. Propr., 4, 415.

— (Acides) substit. Théorie de format. des anhydrides dans ces acides, **4**, 411.
— (Série de l'ac.). Format. des anhydrides relatifs aux ac. de cette série, **4**, 414.
— (Acides benzyl-) homologues, **4**, 530.
Succinique (Acide iso-). Electrolyse, **3**, 91.
— (Acide bromo-iso-). Electrolyse, **3**, 91.
— (Acide dibromo-iso-). Propr. Electrolyse, **3**, 92.
Succinyl-succinique (Ether). Act. du pentachlorure de phosphore, **3**, 378.
Sucre. Recherches synthétiques, **3**, 138.
— Dériv. benzoylés, **3**, 538.
— Format. au moyen de l'aldéhyde formique, **3**, 709.
— (Groupe des). Réduct. des acides, **3**, 888.
— Dosage au moyen d'une solution de carbonate cupropotassique, **4**, 463.
— interverti. Fermentat. Alcool, **4**, 512.
— Valeur du procédé de recherche de ce corps au moyen de la phénylhydrazine, **4**, 607.
— du cerveau. Identité avec la galactose, **4**, 934.
— (Huile de). Distill. fraction., **3**, 140.
Sucrés (Principes). Recherches, **4**, 248.
— (Matières). Leur birotation ou semi-rotat., **4**, 681.
Sucrerie. Appareil pour le contrôle du travail, **4**, 1 ; **4**, 108.
Sulfates. Act. de l'acide o-sulfoconjugué du p-nitrotoluène et de l'ac.m-nitrobenzine sulfonique, **3**, 770.
— Alcalins. — Réduct. par l'H. et par le C., **4**, 234.
Sulfhydrique (Acide). Explosion avec l'air ou l'O., **4**, 602.
Sulfines. Recherches, **3**, 164.
— Prépar. par les sulfures métall. et les iodures alcooliques, **3**, 618.
— (Cyanure de). Prépar., **3**, 167. —
Sulfiniques (Combinaisons). Recherches, **3**, 616.
Sulfites. Recherches, **3**, 347.
— (Hypo-). Recherches, **3**, 802.
Sulfocyanates ferriques doubles. Sels potassiques. Prépar. Propr., **3**, 80.
Sulfones (Di- et tri-). Recherches, **3**, 728.
— (Benzylidène-diéthyl-). Formation. Propr., **3**, 730.
— (Ethylidène-diéthyl-). Prépar. Propr., **3**, 729.
— (Méthylène di-). Recherches, **3**, 730.
— Recherches, **4**, 78.
— (Chlorobenzylphényl-). Prépar. Propr., **4**, 78.
— (Chlorobenzyl-p-crésyl). Prépar. Prop., **4**, 78.
— (Chlorométhyl-p-crésyl). Prépar. Propr., **4**, 79.
Relat. entre la constitut. chimique et l'act. physiolog., **4**, 88.
Sulfone diméthylméthane (Diéthyl-). Prépar. Propr. Dériv., **3**, 729.
Sulfures. Solubilité dans le verre. **3**, 319. — Attaque dans un courant d'air chargé de brome, **3**, 764. — Product. par calcinat. des oxydes avec du soufre et du sel ammoniac, **4**, 385. — Product. par la décomp. des sulfo-cyanates en sol. aq., **4**, 387.
— Métalliq.-Oxyd. par un courant électrique, **4**, 602.
Sulfurés (Composés). Chaleur de combust., **4**, 251.
Sulfureux (Acide). Réduct., **3**, 401.
— (Acide) froid, sec et exempt de $SO^4H^2$. Appareil pour la fabrication, **3**, 659.
— (Anhydride). Son act. sur les métaux, **4**, 655.
Sulfurique (Acide). Considérat. sur quelques perfectionnements à apporter dans la fabric., **3**, 667.
— (Acide). Perfectionnement dans la concentration, **3**, 669.
— (Acide). Etudes sur la fabricat., **4**, 139. — Théorie de la fabricat., **3**, 147. — Réact. dans la première chambre de plomb, **4**, 151. — Rôle des tuyaux de communicat., **4**, 153. — Perte des produits nitreux à la sortie des condenseurs de Gay-Lussac, **4**, 153.
— (Acide) concentré. Fabricat., **4**, 154. — Construct. des chambres de plomb, **4**, 156.
— (Acide) étendu. — Act. du Zn, **4**, 822.
— (Acide). Dosage en présence du fer, **3**, 158, 763.
Sulfurique nitreux (Composés oxygénés de l'azote de l'ac.). Réduct. par le coke, **4**, 162.

T

Talc. Constitut. chimique, **4**, 847.
Tannenite artificielle. — Prépar., **3**, 876.
Tannin. Emploi comme agent désincrustant dans les chaudières à vapeur, **3**, 410. — Extract. à l'état in-

colore des extraits de bois de châtaignier, sumac. etc., **3**, 676. — Décolorés. Fabricat., **3**, 784. — Dosage volumétr., **4**, 464. — Nouvelle réact., **4**, 586. — Oxydat., **4**, 587.
TANNIN BENZOYLIQUE. Prépar. Propr., **3**, 557.
TANNIQUES (Acides). Prépar. Propr., **4**, 76.
TARTRIQUE (Acide). Réduct. **3**, 723.
— (Acide diméthylpara-). Format. Propr. — Sels. Propr., **3**, 93.
— (Acide). Réact. caractérist., **4**, 690, 728.
— (Acide pyro-) normal. Point d'ébullit. à diverses pressions. **3**, 727.
— (Acide). Electrolyse, **3**, 770.
— (Acide pyro-). Act. de l'aldéhyde amylique, **4**, 44. — Act. de l'œnanthol, **4**, 45. — Act. de l'aldéhyde benzylique, **4**, 47. — Act. de l'aldéhyde salicylique, **4**, 49.
— (Acide anilido-pyro-). Dériv. pyridiques et pyrroliques, **4**, 292.
— (Acide dioxy-) libre. Prépar. Propr., **4**, 492.
TELLURE. Poids atomique, **3**, 524.
TEMPÉRATURE CRITIQUE. Etude, **4**, 262.
TENSIONS DE VAPEURS. Relations avec le volume spécifique, **3**, 525.
TERPÈNES (Groupe des). Isomérie, **3**, 630.
TERPINIQUES (Dériv.). Pouvoir rotat., **3**, 635.
TERPINÈNE (Série du). Recherches, **3**, 633.
TERRES RARES. Remarques sur un discours de M. W. Crookes, **3**, 53.
TÉTRAZOL (Série du). Amidoximes et azoximes, **4**, 136.
TÉTRIQUE (Acide oxy-). Format., **3**, 497. Son identité avec l'ac. mésaconique, **3**, 499. — Prépar. Analyse. Propr., **3**, 598. — Identité avec l'ac. mésaconique, **3**, 602.
TÉTRACHLORÉTHYLIDÈNE (Trichlorolactate de), **3**, 743.
TÉTROL (Dibenzamidodioxy-). Produits qui l'accompag. dans l'act. de l'éthylate de sodium sur l'éther hippurique. **3**, 437.
THÉOPHYLLINE. Prépar. Propr., **4**, 456.
THERMOCHIMIE. Applicat., **3**, 8.
THERMOMÈTRE. Destiné à prendre les points de fusion des corps gras, **3**, 164.
THERMOMÉTRIQUE (Correction) due à ce que la tige sort du bain, **3**, 343.
THIAZOL. Prépar. Sels, **3**, 315.
— (Méthyl-). Prépar. Sels, **3**, 316.
— ($\mu$-méthyl-$\alpha$-phényl). Sels. Propr., **3**, 434.
— ($\mu$-méthyl). Prépar. Propr. Sels, **3**, 434.
— ($\alpha$-Phényl-). Prépar. Sels, **3**, 316.
— (Diazo-). Transformat., **4**, 773.
THIAZOLS ALCOYLÉS. Dérivés des thiamides. — Prépar. Propr., **3**, 432.
THIOALDÉHYDES. Recherches, **4**, 676, 677.
THIOBENZO-TOLUIDE, **4**, 216.
THIOPHÈNE (Phényl-). Prépar. Propr. Dérivés, **3**, 958.
THYMOL (Iodo-amido-). Prépar. Propr., **3**, 383.
— (Chloro-cymène du). Propr., **3**, 399.
— Dériv., **3**, 440. — Act. de l'iode, **3**, 544.
— (Mono-iodo-). Format. Propr., **3**, 18.
— Oxydat. des dériv. chlorés et bromés, **3**, 397.
— (Nitro-bromo-cymène du). Prépar. Propr., **3**, 395.
— (Dinitro-bromo-cymène du). Prépar. Propr., **3**, 396.
— (Mononitro-chloro-cymène du). Prépar. Propr., **3**, 396.
— (Dinitro-chlorocymène du). Prépar. Propr., **3**, 395.
THYMOL-*p*-SULFONIQUE (Acide-*o*-iodo-). Prépar. Propr. Sels, **3**, 383.
THYMOQUINONE-MONOXIME (Iodo-). Prépar. Propr., **3**, 383.
TISSUS IMPERMÉABLES. Fabricat., **3**, 47.
TITANE (Chlorure de). Étude, **4**, 103.
— Dosage, **4**, 460. — Recherches, **3**, 81.
TITANIQUE (Anhydride). Réduct. par le Na. Calcinat. du produit avec H, **3**, 82.
— (Acide). Réduct. par voie humide (Zn et $SO^4H^2$), **3**, 83.
TOLIDINE (Méta-). Prépar. Propr., **3**, 150.
— Act. de l'oxyde de plomb, **4**, 2, 6.
— (Métabromo-). Dériv. nitrés, **4**, 278. Prépar. Propr., **4**, 279.
— (Dérivés halogénés). Recherches, **3**, 386.
— (Métanitro-). Prépar., **3**, 149. — Produits de réduction, **3**, 149.
— (Azo et azoxy-). Recherches, **4**, 60.
— (Nitro-*p*-azo-). Prépar. Propr., **4**, 60.
— (Dinitro-*p*-azo). Prépar. Propr., **4**, 60.
— (Trinitro-azo-). Propr., **4**, 60.
— (Anilido-trinitro-). Prépar. Propr., **4**, 279.
— (Azoxy-). Prépar. Propr., **4**, 61.
TOLUÈNE (Diazoamido-nitro-). Prépar. Propr., **3**, 560.
— Constants phys. des produits de substitut. halogénée, **3**, 344.
— (*p*-nitro-tétraoxy-). Format. Propr., **3**, 381.
— (Méta-azo). Format. Propr., **3**, 150.
TOLUÈNE-SULFONIQUE (Acide paranitro-ortho-). Prépar. Propr., **3**, 797.
TOLUIDINE (Dioxalate de *p*-). Recherches, **3**, 547.

— (Para et ortho-). Act. du chlorure de méthylène, 4, 584.
— (Méthylene-*p*-). Prépar. Propr. Sels, 4, 584.
— (Diméthylène-di-*p*-). Prépar. Propr. Sels, 4, 584.
— (Méthylène-diortho-) liq. Propr. Sels, 4, 585.
Toluidine (Méta-). Product. Propr., 3, 150.
— (Nitro-méta-). Prépar. Propr., 3, 398.
Toluidine-sulfonés (Acides nitro-). Format. Propr., 4, 59.
Toluiques (Acides bromo-). Recherches, 3, 388.
— (Acides chloro-*p*-). Recherches, 3, 389.
— (Acide orthoamido-métanitro-para-). Prépar. Propr., 3, 398.
— (Acide *p*-dibromo-para-). Prépar. Propr., 3, 398.
— (Acide orthobromopara-). Prépar. Propr., 3, 399.
— (Nitrile *o*-nitro-*p*-). Prépar. Propr., 3, 643.
— (Amide *o*-amido-*p*-). Prépar. Propr., 3, 643.
— (Acide orthobromo-métamido-para). Prépar. Propr., 3, 398.
— (Acide nitro-*o*-acétamido-*p*-). Prépar. Propr., 3, 645.
Tolunitrile. Prépar. Transformation en amidoximes, 3, 927.
Toluriques (Acides) isomériques. Synthèse, 3, 227.
Tolyle (Sulfoxyde de dipara-). Prépar. Propr., 4, 740.
Tournesol (Huile de). Étude, 3, 135. — Act. des acides, 4, 851.
Tours pour le lavage des gaz, 4, 161.
Transpositions moléculaires, 3, 529.
Triazol (Bisphényléthyl-). Prépar. Propr., 3, 647.
— (Bisdiphényl-). Prépar. Propr., 3, 647.
— (Bis-*p*-tolylméthyl-). Prépar. Propr., 3, 648.
— (Bis-*p*-toléthyl-). Prépar. Propr., 3, 648.
— (Bis-*p*-tolylphényl-). Prépar. Propr., 3, 648.
— (Série du). Amidoximes et azoximes, 4, 136.
Triazoliques (Di-). Combin., 3, 647.
Trichloro-lactate de tétrachloréthylidène, 3, 743.
Triméthylène (Cyanure de). Act. de l'hydroxylamine, 4, 208.
Trompe nouvelle, 4, 613.
Tropiques (Acides) actifs. Prépar. Propr., 3, 939.
— (Nitrile hydra-). Format., 3, 108, 109. — Dériv., 3, 109.
Truxène. Propr., 3, 215. — Oxydat., 4, 132.
Truxènequinone. Prépar. Propr., 3, 215.
Truxillique (Acide oxy-). Prépar. Propr., 3, 213.
— (Acides) isomères. Recherches, 3, 814. — Fusion avec KOH, 3, 816.
— (Acide δ-). Format., 3, 816.
— (Acides). Sels et dérivés, 3, 817.
— (Pipéridides). Recherches, 3, 817.
Truxonanilide. Prépar. Propr., 3, 215.
Truxone. Prépar. Propr., 3, 214; 4, 132. — Dériv., 4, 132.
Truxonephénylhydrazine. Préparat. Propr., 3, 215.
Tungstiques (Acides phospho-). Énumérat., 3, 802.
Tyrosine (Chlorhydrate d'éthyl-). Transformat. dans l'organisme, 4, 332.

U

Uracile (Méthyl-). Dériv. alcoylés, 3, 703.
— (Nitro-). Dériv. alcoylés, 3, 703.
— (Méthyl-). Dériv. alcoylés, 3, 704.
— (Nitro-). Dériv. alcoylés, 3, 704.
— (Ethylméthyl-). Prépar. Propr., 3, 704.
— (Méthylnitro-). Prépar. Propr. Sels, 3, 705.
— (Diméthylnitro-). Prépar. Propr., 3, 705.
— (Ethylméthylnitro-). Prépar. Propr., 3, 706.
— (Méthyléthylnitro-). Prépar. Propr., 3, 706.
Urane. Sa séparat. du chrome et des alcalis, 4, 671.
Uranyle (Chromate d'). Propr., 4, 671.
Urée. Chaleur de combust. et format., 3, 329.
— Condensat. avec les aldéhydes, 3, 532. — Recherche, 3, 532.
— (Nitrosométhyl-). Prépar. Propr., 3, 618.
— (Allyl-). Transformat. en bases isomériques, 3, 530, 531.
— (Allyl-sulfo-). Transform., 5, 530.
— (Allyl-sulfo-). Aromat. Transform., 3, 532.
— (Chlorure d'). Modificat. au procédé de synthèse par ce corps, 4, 745.
— (Phényl-β-tétrahydronaphtobenzyl-). Prépar. Propr., 3, 638.
— (Tétrahydro-β-naphtobenzyl-). Prépar. Propr., 3, 638.
— (Phényl-α-tétrahydronaphtobenzyl-). Propr. Dériv. acétylé, 3, 639.
— (Pseudo-sulfo-). Aromat. Étude, 3, 913.
— (Phénylpropylène-ψ-sulfo-). Prépar. Propr., 3, 913. Sels.

— (Phénylméthylpropylène-ψ-sulfo-). Prépar. Propr., **3**, 913. — Sels, **3**, 914.
— (Allyl-*o*-crésylsulfo-) symétr. Prépar. Propr. Sels, **3**, 914.
— (Allyl-α-naphtylsulfo-) symétr. Prépar. Propr. Sels, **3**, 914.
— (Pseudo-séléno-). Format. Propr., **4**, 314.
— (Cyanosulfo-) dialcoylées. Dériv. méthylé, **4**, 759.
— (Triphénylguanylsulfo-). Désulfurat., **4**, 761.
URÉTHANE (Acétyl-). Act. de la phénylhydrazine, **3**, 379.
— Sa présence dans l'extrait alcoolique de l'urine normale, **4**, 607.
URIQUE (Acide). Recherches sur sa format. chez les mammifères, **4**, 334. — Dosage dans les urines au moyen d'une solut. d'hypobromite de sodium à chaud, **4**, 608.
UVIQUE (Acide). Sels de baryum et de calcium, **3**, 100.
— (Acide méthyl-). Prépar. Propr. Sels, propr., **3**, 101.

### V

VALÉRIANAMIDE (γ-oxy-). Prépar. Propr. Sels, **4**, 508.
VALÉRIQUE (Acide γ-amido-). Prépar. Propr., **4**, 497, 498.
VALERIQUE (Ether bromo-iso-). Act. de la triméthylamine, **3**, 507.
VALÉROLACTONE. Etudes, **4**, 506.
VALÉROXIMIDOLACTONE (λ-) de M. Rischbieth. Recherches, **3**, 92.
VANADATE (Méta-) de potassium. Prépar. Propr., **3**, 83.
— (Méta-) de manganèse. Prépar. Propr., **3**, 84.
— (Meta-) manganoso-potassique. Propr., **3**, 84.
— (Penta-) de potassium. Prépar. Propr., **3**, 84.
— (Tétra-) de potassium. Prépar., **3**, 84.
— (Tétra-) double de potassium et de manganèse. Prépar., **3**, 84.
— (Penta-) mangano-potassique. Prépar. Propr., **3**, 84.
— de nickel. Prépar. Propr., **3**, 84.
— de cobalt. Prépar. Propr., **3**, 85.
— de zinc. Prépar. Propr., **3**, 85.
— de cadmium. Prépr. Propr., **3**, 85.
— de cuivre. Prépar. Propr., **3**, 85.
— (Sulfo-). Etudes. Dérivés, **4**, 831.
VANADIOTUNGSTATE d'ammonium. Analyse, **3**, 85. Prépar., **3**, 86.
— de sodium. Prépar. Propr., **3**, 86.
— de potassium. Prépar. Propr., **3**, 86.
— de baryum. Prépar. Propr., **3**, 86.
— d'argent. Propr., **3**, 87.
VANADIOTUNGSTIQUE (Acide). Prépar. Propr., **3**, 87.
VANADIQUE (Acide). Séparat. de l'acide tungstique, **4**, 459.
VANADIUM. Combin. fluorées. Ses analogues les plus rapprochés. Combin. fluorées, **3**, 525, 877, 878.
VANILLINE. Présence dans les semences du lupinus albus, **3**, 468.
VERT DE MAGNUS (Sel). Nouvel isomère, **4**, 827.
VESOU de la canne à sucre. Fermentat. alcoolique, **3**, 471.
VIN. Dosage des ac. minéraux, **4**, 787.
VINS MOUSSEUX. Détermination de la quantité de sucre, **4**, 119.
VINS DE RAISINS SECS. Leur richesse en Az total, **3**, 514.
VINYLIQUE (Alcool). Format., **3**, 880.
VOLUMES GAZEUX (Valeur des erreurs de lectures de), sans correction de tempér. et de pression, **3**, 2.
VOLUME SPÉCIFIQUE. Relation avec la tension de vapeur, **3**, 525.

### W

WADS. Analyse, **3**, 243, 248.

### X

XANTHOGÉNIQUE (Acide menthyl-). Prépar. Propr., **3**, 821.
— (Acide bornyl-). Prépar. Propr., **3**, 822.
XANTHONE. Prépar. Propr., **4**, 198.
— (Nitro-). Prépar. Propr., **4**, 198.
— (Oxy-). Prépar. Propr., **4**, 199.
— (Phenonaphto-) α-et-β. Propr. Dériv., **4**, 587.
— (Méthyl-). Dériv., **4**, 587, 588.
XYLÈNE (Dibromo- et dichloro-). Prépar. Propr. Dériv., **4**, 860.
— (Chloro-bromo-*p*-). Prépar. Propr. Dériv. Prépar. Propr., **3**, 385.
— (Ethyl-). Propr., **4**, 417.
XYLÉNOL (*p*-Nitroso-). Prépar. Propr., **4**, 188.
XYLIDINE (*p*-). Dérivés, **4**, 187.

— (Benzylidène-). Prépar. Propr., **4**, 188.
— (Méthyl-p-). Prépar. Propr., **4**, 188.
Xylose. Format., **3**, 706.
Xylyltrichloréthane (Di-*m*-). Réduct., **3**, 24.
Xylénylamidoximes. Prép. Dérivés acétylé et benzoylé, **3**, 930.

Y

Yttria. Remarques, **3**, 54.
Yttrium (Groupe de l'). Recherches, **4**, 669.

Z

Zinc. — Poids atomiq., **3**, 524. — Séparat. du Ni, **3**, 762.
— (Sulfhydrate de). Prépar. Propr., **3**, 875.
— (Dextrosate de). Format. Propr., **3**, 898.
— Dosage et sépar. de ce corps en présence du Fe et du Mn, **4**, 101, 116.
Zinciques (Composés organo-). Act. des acétones, **3**, 244.

---

Paris. — Société d'Imp. PAUL DUPONT (Cl.) 81.4.91.          *Le Gérant :* G. MASSON.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

**(Reconnue établissement d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864.**

# RAPPORT

## SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER

POUR L'EXERCICE 1889,

**Par une commission composée de**

MM. A. GAUTIER, A. CARNOT, M. HANRIOT
et G. SALET, *rapporteur.*

MESSIEURS,

Nous vous présentons, dans la forme habituelle, le résumé de la situation financière de la Société chimique, d'après les documents qui nous ont été fournis par notre Trésorier :

### Recettes en 1889.

| | | fr. | c. |
|---|---|---|---|
| | Cotisations perçues en 1889 . . . . . . . . . . . . | 13 344 | 93 |
| | Souscriptions perpétuelles. . . . . . . . . . . . . | 400 | » |
| | Versements de la Chambre syndicale des Produits chimiques. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 2 400 | » |
| | Intérêts des obligations de chemins de fer. . . . . . | 3 766 | 42 |
| | Remboursement de 5 obligations du chemin de fer de Lyon sorties au tirage . . . . . . . . . . . . . | 2 470 | 70 |
| COMPTE MASSON. | Redevance payée par M. Masson, éditeur du *Bulletin*, pour 386 abonnements en dehors de la Société (à raison de 7 francs par abonné) . . . | 2 702 | » |
| | Vente de 7 tables générales du *Bulletin* (à 15 francs) | 105 | » |
| | Le tiers du produit des annonces (397 fr. 80) . . | 132 | 60 |
| | TOTAL . . . . | 25 321 | 65 |
| | Déficit de l'exercice 1889. . . . . . . . | 2 028 | 19 |
| | TOTAL des recettes. . . . . | 27 349 | 84 |

### **Dépenses en 1889.**

| | | | fr. | c. |
|---|---|---|---|---|
| Déficit de l'exercice 1888 | | | 1 350 | 29 |
| Appointements du secrétaire général | | | 2 400 | » |
| Appointements de l'agent de la Société | | | 600 | » |
| Payé à M. Schneider pour la rédaction de la table générale du *Bulletin* (de 1875 à 1888) | | | 933 | 35 |
| Loyer de la salle des séances | | | 700 | » |
| Location de la salle de la Société d'Encouragement | | | 60 | » |
| Gratification au concierge de cette Société | | | 10 | » |
| — à M. Pluyaud, concierge du Conservatoire des arts et métiers, à l'occasion du Congrès de chimie | | | 50 | » |
| Gratification à l'agent de la Société | | | 50 | » |
| — au concierge | | | 20 | » |
| — au facteur de la poste | | | 10 | » |
| Affranchissements et ports remboursés : | | | | |
| A M. Hanriot | 65 | » | 288 | 49 |
| A l'agent de la Société | 223 | 49 | | |
| Timbres-poste | | | 3 | » |
| Timbres pour quittances | | | 25 | 10 |
| Frais de recouvrement par la poste | | | 55 | 16 |
| Frais de bureau : registre | 1 | » | 8 | 10 |
| griffes en caoutchouc | 7 | 10 | | |
| Remboursement à M. Lebouteux, démissionnaire, de sa cotisation 1889 | | | 36 | 10 |
| Remboursement de jetons à M. Guido de Béchi | | | 12 | » |
| Factures : Legeay, imprimeur | | | 91 | 50 |
| — Sedille, — | | | 12 | 60 |
| — Dubos, — | | | 29 | » |
| — Wendeling, relieur | | | 106 | 65 |
| — Souchard (fournitures de bureaux pour le Congrès de chimie) | | | 25 | » |
| — Administration de la *Revue scientifique* (papier, distribution, affranchissements) | | | 556 | 80 |
| — Welter (collection d'une publication scientifique allemande) | | | 235 | » |
| Droits d'auteur payés à M. Hesse | | | 10 | » |
| Autographie | | | 5 | » |
| Déménagement de la bibliothèque de M. Silva | 30 | » | 34 | 50 |
| Catalogue de cette bibliothèque | 4 | 50 | | |
| Achat de 7 obligations du chemin de fer de Lyon | | | 2 863 | » |

| | | | | fr. | c. |
|---|---|---|---|---|---|
| COMPTE MASSON. | 550 abonnements servis aux sociétaires (à 14 fr.) | 7 700 | » | 8 220 | » |
| | 25 abonnements servis aux sociétaires (à 12 fr.) | 300 | » | | |
| | 22 abonnements servis aux sociétaires (à 10 fr.) | 220 | » | | |
| | Frais de distribution de 115 étrangers | | | 339 | 25 |
| | — de rédaction : tome I | 2 410 | » | 4 484 | » |
| | tome II | 2 074 | » | | |
| | 12 feuilles supplémentaires à 100 | | | 1 200 | » |
| | Procès-verbaux des séances | | | 250 | » |
| | Journaux servis à la rédaction (667 fr. 50), dont 500 supportés par M. Masson | | | 167 | 50 |
| | Frais de la table générale des auteurs | | | 2 093 | 85 |
| | Facture Fommarty (700 circulaires) | | | 15 | » |
| | TOTAL des dépenses | | | 27 349 | 84 |

### Jetons de présence.

| | |
|---|---|
| Jetons en caisse au 1er janvier 1889 | 57 |
| Jetons reçus en payement dans l'année | 538 |
| Jetons émis le 11 janvier | 100 |
| Jetons émis le 30 novembre | 100 |
| TOTAL | 795 |
| Jetons distribués en 1889 | 727 |
| Jetons en caisse au 31 décembre 1889 | 68 |
| TOTAL | 795 |

### Table générale du « Bulletin ».

| | |
|---|---|
| Exemplaires en dépôt chez M. Masson au 1er janvier 1889 | 383 |
| Exemplaires vendus en 1889 | 7 |
| Exemplaires restant en dépôt au 31 décembre 1889 | 376 |

### Titres possédés au 31 décembre 1889.

214 obligations nominatives du chemin de fer de Lyon ;
52 obligations nominatives du chemin de fer d'Orléans ;
Représentées par 13 certificats entre les mains du Trésorier et produisant un intérêt annuel de 3,870 fr. 30.

## Situation financière de la Société au 1er janvier 1890.

Il ressort de l'examen des chiffres qu'on vient de lire que la prospérité de la Société chimique se maintient. Le nombre de ses membres a augmenté de 54; les cotisations perçues, qui étaient de 12,578 francs en 1888, atteignent 13,344 francs en 1889. D'après les conventions récemment faites avec notre éditeur, le prix de l'abonnement au *Bulletin* servi par lui aux sociétaires décroît lorsque le nombre de ceux-ci dépasse 550; aussi voyons-nous, pour la première fois, figurer dans nos comptes des abonnements à 12 francs et même à 10 francs. Les frais de rédaction du *Bulletin* ont été d'ailleurs moins élevés que l'an dernier; en revanche, le Conseil a autorisé les dépenses afférentes à la publication d'une nouvelle table des auteurs et des matières, et ces dépenses, qui se montent actuellement à 3,027 francs (table des auteurs) et ne sont pas encore couvertes par la vente des volumes, n'ont pas permis d'éteindre le déficit de l'année écoulée. Ce déficit a augmenté, au contraire, de 677 fr. 71; à vrai dire, il convient de retrancher de ce chiffre la somme de 392 fr. 30, laquelle a été ajoutée au produit du remboursement de 5 obligations amorties du chemin de fer de Lyon pour nous permettre d'en acheter 7 autres.

En somme, comme on l'a déjà dit, notre situation financière semble assez satisfaisante; elle paraîtrait excellente si l'on avait pu rassembler dans les tableaux relatifs au même exercice, et en face des dépenses faites, des recettes dès aujourd'hui assurées, mais qui n'ont pu encore été effectuées. Nous sommes persuadés que, l'an prochain, l'état de nos finances nous permettra de satisfaire à cette règle première d'une bonne comptabilité.

Nous vous proposons d'approuver les comptes qui vous sont soumis et de joindre vos remerciements aux nôtres envers notre zélé Trésorier, dont la tâche devient plus lourde d'année en année, mais dont le dévouement grandit avec elle.

Les Membres de la Commission :

A. Gautier, A. Carnot, M. Hanriot, G. Salet, *rapporteur*.

---

Paris. — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.). 162.7.90.

TO→ 100 Hildebrand Hall 6[redacted]

| | | |
|---|---|---|
| LOAN PERIOD 1<br>[redacted] | 2 | 3 |
| 4 | 5 | 6 |

2-HR USE

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720